



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS BLUMENAU  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL - PGETEX

Victor Kreutzfeld

**PRODUÇÃO DE MONOFILAMENTOS A BASE DE ALGINATO E  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DE RESÍDUOS DE ALGODÃO**

Blumenau

2023

Victor Kreutzfeld

**PRODUÇÃO DE MONOFILAMENTOS A BASE DE ALGINATO E  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DE RESÍDUOS DE ALGODÃO**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Andrea Cristiane Krause Bierhalz

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle

Blumenau

2023

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

Kreutzfeld, Victor

PRODUÇÃO DE MONOFILAMENTOS A BASE DE ALGINATO E  
NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DE RESÍDUOS DE ALGODÃO /  
Victor Kreutzfeld ; orientador, Andrea Cristiane Krause  
Bierhalz, coorientador, Rita de Cássia Siqueira Curto  
Valle, 2023.

89 p.

2. Nanocelulose. 3. Hidrólise. 4. Resíduo têxtil. 5. Fiação a  
úmido. I. Bierhalz, Andrea Cristiane Krause. II. Valle,  
Rita de Cássia Siqueira Curto. III. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Têxtil. IV. Título.

Victor Kreutzfeld

**Produção de monofilamentos a base de alginato e nanocristais de celulose  
obtidos de resíduos de algodão**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em de março de 2023, por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Cristiane da Costa, Dr.(a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alexandre José Souza Ferreira, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr.(a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

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

---

Prof.(a) Fernanda Steffens, Dr.(a)  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof.(a) Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr.(a)  
Orientador(a)

Blumenau, 2023.

Este trabalho é dedicado aos meus pais,  
vocês são meus maiores exemplos.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida, por tua graça, bondade e infinito amor. Pois é através dele e de nossa fé que temos força para lutar e alcançar nossos objetivos.

Aos meus pais, Ivo Kreutzfeld e Gerdlina Fiedler Kreutzfeld, por serem essenciais na minha vida, por todo apoio, incentivo, amor, confiança e carinho que sempre tiveram comigo. A minha irmã, Jessica Kreutzfeld, pelo simples fato de existir e acreditar nos meus sonhos. Ao meu avô, Gerhard Fiedler, por ser um exemplo diário de força de vida. Minha base, minha família.

Agradeço a minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Andrea Cristiane Krause Bierhalz pela imensa contribuição, por todo suporte, paciência, conversas, dedicação, conselhos e motivação. A coorientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle pelo conhecimento compartilhado para a realização de mais um trabalho. Agradeço por serem exemplos não só acadêmicos e profissionais, mas também de vida.

À Brandili Têxtil LTDA, pela doação das amostras.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de mestrado.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil e todo o corpo docente pelo comprometido com a qualidade e excelência do ensino. Ao Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado e ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) pelas análises de DRX. Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e a Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, do campus de Florianópolis, e aos Laboratórios de Beneficiamento (LABENE) e Laboratório de Fenômenos de Transporte (LAFET), do curso de Engenharia Têxtil do campus de Blumenau, por ter cedido os equipamentos e estrutura para desenvolvimento e análises do trabalho.

"Em algum lugar, alguma coisa incrível  
está esperando para ser descoberta."  
- Carl Sagan

## RESUMO

A celulose é o polímero renovável mais abundante na natureza, sendo um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas. Recentemente, o isolamento da nanocelulose, na forma de fibrilas ou bastonetes, tem despertado crescente atenção para diversas aplicações pelas propriedades de elevada área superficial, elevada rigidez e cristalinidade, baixa densidade e biodegradabilidade. Dentre as fontes de celulose que podem ser utilizadas para a obtenção da nanocelulose, destaca-se as fibras de algodão, que apresentam em sua composição entre 88 e 96% de celulose. Associado a isso, o algodão é uma das principais matérias-primas da indústria têxtil, gerando massivas quantidades de resíduos em diversas etapas do processamento, constituindo um problema ambiental. Portanto, os resíduos industriais de algodão são uma fonte promissora e sustentável para a obtenção de nanocelulose, os quais podem ser utilizados para a produção de filamentos como agentes de reforço com outros polímeros. Neste estudo, resíduos de algodão alvejado e tingido foram utilizados como matéria-prima para a obtenção de nanocristais de celulose (NCCs), os quais foram utilizados como agentes de reforço em filamentos de alginato produzidos pela técnica de fiação a úmido. Os NCCs foram obtidos por meio da hidrólise com solução aquosa de ácido sulfúrico a 60 % (m/m) em reação a 45 °C e 45 minutos. Os materiais resultantes da hidrólise apresentaram a cor do algodão original, formato de bastonetes e dimensões típicas de NCCs, com boa estabilidade de suspensão, rendimentos de reação superiores a 80 % e índices de cristalinidade de 87 %. Os filamentos nanocompósitos foram obtidos utilizando solução de alginato de sódio 2 % (m/v) contendo diferentes proporções mássicas de NCC (1, 3, 5, 10 e 20 %). Após a extrusão, a solidificação ocorreu em um banho aquoso de CaCl<sub>2</sub> a 10 % (m/v). Foi verificado que a coloração dos filamentos foi alterada de forma gradativa com maiores concentrações de NCC. Os ensaios de resistência mecânica indicaram que a tensão de ruptura dos filamentos aumentou com a incorporação dos NCCs até a concentração de 5 %, com aumento de 400 %, sendo reduzida nas concentrações superiores. Os filamentos com NCC tingido apresentaram maiores resistências, o que pode ser atribuído à melhor dispersão destes devido ao menor tamanho. O grau de intumescimento em água dos filamentos em períodos de até 14 dias foi baixo (máximo de 42 %) e similar entre as diferentes amostras. A perda de massa máxima foi de 45 % em 14 dias e os filamentos permaneceram fisicamente estáveis. Em geral, o estudo permitiu concluir que é possível obter filamentos de alginato intrinsecamente coloridos e que a adição de NCC obtido de resíduo de algodão em até 5 % é capaz de formar estruturas com resistência mecânica muito superior à do filamento de alginato puro.

**Palavras-chave:** Nanocelulose. Hidrólise. Resíduo têxtil. Fiação a úmido.



## ABSTRACT

Cellulose is the most abundant renewable polymer in nature, being one of the main constituents of plant cell walls. Recently, the isolation of nanocellulose, in the form of fibrils or rods, has attracted increasing attention for several applications due to the properties of high surface area, high rigidity and crystallinity, low density, and biodegradability. Among the sources of cellulose that can be used to obtain nanocellulose, cotton fibers stand out, which present in their composition between 88 and 96% of cellulose. In addition, cotton is one of the main raw materials of the textile industry, generating massive amounts of waste in different processing stages, constituting an environmental problem. Therefore, industrial cotton waste is a promising and sustainable source for obtaining nanocellulose, which can be used to produce filaments as reinforcing agents with other polymers. In this study, bleached and dyed cotton residues were used as raw material to obtain cellulose nanocrystals (NCCs), which were used as reinforcing agents in alginate filaments produced by the wet spinning technique. The NCCs were obtained by hydrolysis with an aqueous sulfuric acid solution at 60% (w/w) in reaction at 45 °C and 45 minutes. The materials resulting from hydrolysis showed the color of the original cotton, rod shape and dimensions typical of NCCs, with good suspension stability, reaction yields greater than 80%, and crystallinity indexes of 87%. The nanocomposite filaments were obtained using a 2% (w/v) sodium alginate solution containing different mass proportions of NCC (1, 3, 5, 10, and 20 %). After extrusion, solidification took place in a 10% (w/v) CaCl<sub>2</sub> aqueous bath. It was verified that the coloration of the filaments was gradually altered with higher concentrations of NCC. The results of mechanical properties indicated that the tensile strength of the filaments increased with the incorporation of NCCs up to a concentration of 5%, with an increase of 400%, being reduced in higher concentrations. Filaments with colored NCC showed greater resistance, which can be attributed to their better dispersion in the alginate matrix due to their smaller size. The degree of swelling in water of the filaments in periods of 14 days was low (maximum 42%) and similar between the different samples. The maximum mass loss was 45% at 14 days and the filaments remained physically stable. In general, it was concluded that it is possible to obtain intrinsically colored alginate filaments and that the addition of NCC obtained from cotton waste in up to 5% is capable of forming structures with mechanical strength much higher than that of the pure alginate filament.

**Keywords:** Nanocellulose. Hydrolysis. Textile waste. Wet spinning.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da microestrutura das fibras de algodão .....	21
Figura 2 – Interconexão entre os componentes celulósicos e não celulósicos na parede primária.....	22
Figura 3 – Representação das cadeias poliméricas de celulose.....	24
Figura 4 – Publicações sobre temas relacionados à nanocelulose ao longo do tempo. ....	27
Figura 5 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanofibrilas de celulose .....	29
Figura 6 – Morfologia dos nanocristais de celulose.....	30
Figura 7 – Representação da hidrólise das cadeias de celulose .....	33
Figura 8 – Representação dos processos da fiação em solução, úmida (a), seca (b) e fiação por fusão (c).....	38
Figura 9 – Estruturas estereoquímicas dos blocos GG, MM e GM/MG da molécula do alginato .....	42
Figura 10 – Sistema para obtenção dos filamentos .....	51
Figura 11 – Imagens de amostras de resíduo de algodão alvejado (A) e tingido (B).54	
Figura 12 – Imagens das suspensões de nanocelulose formadas pela hidrólise ácida das fibras de algodão alvejado (A) e tingido (B).....	54
Figura 13 – Imagens de MET para o NCC de algodão alvejado.....	55
Figura 14 – Imagens de MET para o NCC de algodão tingido.....	55
Figura 15 – Gráfico de difração de raios-X.....	57
Figura 16 – Curvas TG do algodão (alvejado e tingido) (A) e NCC (alvejado e tingido) (B).....	59
Figura 17 – Curvas DTG do algodão (A) e NCC (alvejado e tingido) (B).....	59
Figura 18 – Etapa de tensionamento e secagem dos filamentos .....	62
Figura 19 – Aspecto visual dos filamentos .....	63
Figura 20 – MEV da superfície longitudinal e da seção transversal dos filamentos com a nanocelulose alvejada ampliadas 100 x .....	65
Figura 21 – MEV da superfície longitudinal e da seção transversal dos filamentos com a nanocelulose tingida ampliadas 100 x .....	66
Figura 22 – Grau de intumescimento dos filamentos.....	71
Figura 23 – Perda de massa dos filamentos .....	73

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Parâmetros e resultados obtidos em filamentos de alginato com nanocelulose .....	46
--------------------------------------------------------------------------------------------	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química média das fibras de algodão.....	22
Tabela 2 – Comparação das propriedades físicas da nanocelulose e materiais utilizados tradicionalmente para reforço mecânico. ....	27
Tabela 3 – Resultados das dimensões, rendimento de reação e potencial zeta dos NCCs. ....	56
Tabela 4 – Índice de cristalinidade dos resíduos de algodão e respectivos NCCs.....	58
Tabela 5 – Dados termogravimétricos de perda de massa, temperatura de decomposição e resíduos do algodão e NCC.....	60
Tabela 6 – Massa linear dos filamentos em Tex nas diferentes concentrações de NCC alvejado e tingido .....	64
Tabela 7 – Tensão de ruptura (TR) e alongamento (A) dos filamentos compósitos (sem nó).....	68
Tabela 8 – Tensão de ruptura e alongamento dos filamentos compósitos sobre nó ..	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

DRX Difração de Raio X

FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada De Fourier

IC Índice de cristalinidade

LCME Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

MET Microscopia eletrônica de transmissão

MEV Microscopia eletrônica de varredura

NCB Nanocelulose bacteriana

NCC Nanocristais de celulose

NFC Nanofibrilas de celulose

RMN Ressonância Magnética Nuclear

TGA Análise termogravimétrica

TR Tensão de Ruptura

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

*M<sub>f</sub>* Massa final

*M<sub>i</sub>* Massa inicial

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVOS .....	17
1.1.1	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>17</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
2.1	INDÚSTRIA E OS PRODUTOS TÊXTEIS.....	18
2.2	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE ALGODÃO ...	20
2.3	CELULOSE.....	23
2.4	NANOCELULOSE .....	25
2.4.1	<b>Classificação da nanocelulose .....</b>	<b>28</b>
2.4.2	<b>Processo de extração da nanocelulose.....</b>	<b>31</b>
2.5	NANOCELULOSE A PARTIR DO RESÍDUO DE ALGODÃO .....	34
2.6	FIAÇÃO A ÚMIDO .....	37
2.7	FILAMENTOS DE NANOCELULOSE.....	39
2.8	COMPÓSITOS DE ALGINATO .....	41
2.9	FIBRAS/ FILAMENTOS NANOCOMPÓSITOS DE ALGINATO .....	43
2.10	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	46
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>48</b>
3.1	MATERIAIS .....	48
3.2	PREPARO DA NANOCELULOSE .....	48
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA NANOCELULOSE .....	48
3.3.1	<b>Rendimento da hidrólise .....</b>	<b>48</b>
3.3.2	<b>Difração de raios-X (DRX) .....</b>	<b>49</b>
3.3.3	<b>Potencial Zeta.....</b>	<b>49</b>
3.3.4	<b>Análise termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>49</b>

<b>3.3.5</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</b> .....	<b>50</b>
3.4	PRODUÇÃO DOS FILAMENTOS.....	50
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILAMENTOS .....	51
<b>3.5.1</b>	<b>Diâmetro e massa linear</b> .....	<b>51</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Ensaio mecânico</b> .....	<b>51</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>51</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Absorção de fluidos</b> .....	<b>52</b>
<b>3.5.5</b>	<b>Perda de massa em fluidos</b> .....	<b>52</b>
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	52
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>53</b>
4.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	53
4.2	OBTENÇÃO DOS FILAMENTOS DE ALGINATO .....	61
4.3	ASPECTO VISUAL.....	62
4.4	DIÂMETRO E MASSA LINEAR .....	63
4.5	MORFOLOGIA.....	64
4.6	RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	67
4.7	ABSORÇÃO DE FLUIDOS .....	71
4.8	PERDA DE MASSA EM FLUIDOS .....	73
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>76</b>





## 1 INTRODUÇÃO

Em razão de características como suavidade, respirabilidade e capacidade de absorção, o algodão é a fibra natural mais amplamente utilizada para a confecção de vestuário, artigos de decoração e produtos industriais. Diante disso, uma grande quantidade de resíduos de algodão é gerada ao longo da cadeia têxtil, incluindo tanto os resíduos pré-consumo, gerados nas etapas de descaroçamento, fiação, tecelagem e confecção, como os resíduos pós-consumo, que têm origem no descarte dos artigos têxteis pelos consumidores.

Estes resíduos têxteis, quando descartados e não reaproveitados, provocam impactos ao meio ambiente. Muitas vezes os resíduos de algodão são depositados em aterros ou incinerados, desta forma, uma quantidade substancial de gases de efeito estufa, produtos químicos tóxicos, e odores desagradáveis são liberados para o ambiente como resultado da decomposição anaeróbica da celulose em aterros sanitários e pela queima de celulose em incineradores (LIU *et al.*, 2019). Quando reciclados, os resíduos de algodão são geralmente submetidos a processos mecânicos, gerando um produto de baixa qualidade comparado ao algodão virgem. Por esse motivo, a fração de algodão reciclado é pequena, sendo muitas vezes misturada com algodão virgem (HSIEH, 2013).

No entanto, a elevada proporção de celulose na composição dos resíduos têxteis de algodão os torna muito atrativos para a obtenção de nanocelulose, um material cristalino de dimensões nanométricas que tem despertado interesse em diversas áreas. A nanocelulose pode ser obtida quando a região cristalina da cadeia celulósica é separada da região amorfa por tratamentos mecânicos, químicos e/ou enzimáticos, utilizados de forma isolada ou combinada. A nanocelulose é classificada em três tipos, a depender da origem e das dimensões. A nanocelulose bacteriana é principalmente produzida por meio de bactérias. Já as nanofibrilas e os nanocristais de celulose têm origem vegetal e são diferenciados pelas dimensões da nanocelulose produzida.

A exploração dos resíduos de algodão para a produção de nanocelulose representa a possibilidade de geração de produtos de maior valor agregado ao mesmo tempo que fornece uma solução para o impacto ambiental dos resíduos que seriam gerados. Neste estudo, resíduos industriais alvejados e tingidos provenientes do processo de navalhagem do algodão serão utilizados como matéria-prima para a obtenção de nanocristais de celulose.

A obtenção de nanocristais de celulose a partir de diferentes fases de processamento do algodão já foi explorada, utilizando fibras cruas ou coloridas por modificação genética

(TEIXEIRA, *et al.* 2010, TAIPINA, *et al.* 2013), resíduos de fibras (BARROS, 2017, MACIEL, *et al.* 2019), e tecidos pós-consumo (WANG *et al.* 2017, HUANG *et al.* 2020). No entanto, a influência de corantes nas propriedades morfológicas e na cristalinidade da nanocelulose é pouco conhecida.

Devido a características intrínsecas da celulose, a nanocelulose é biocompatível, hidrofílica, renovável e de baixo custo. Além disso, possui excelentes propriedades mecânicas, alta área superficial, baixa densidade, transparência óptica e elevada cristalinidade (SANTIAGO *et al.*, 2021). Os nanocristais apresentam potencial para o desenvolvimento de diferentes tipos de nanomateriais multifuncionais, com aplicações em diversas áreas (LI *et al.*, 2015) como biomédica, farmacêutica, eletrônica, construção civil, alimentícia, aeroespacial, automotiva, na indústria de papel, cosméticos, e na indústria têxtil (YU *et al.* 2014; SIRELKHATIM *et al.*, 2015; SILVA, 2021).

Uma aplicação da nanocelulose que tem despertado crescente interesse é como agente de reforço para a obtenção de filamentos nanocompósitos com outros polímeros, sobretudo os naturais. Dentre os diversos polímeros naturais, o alginato se destaca pela sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, não-toxicidade e pela possibilidade de formar estruturas resistentes pela reticulação com íons divalentes. O alginato é um biopolímero aniônico tipicamente obtido de algas marinhas marrons, sendo amplamente aplicado nas indústrias alimentícia, têxtil, de papel e em aplicações biomédicas como biomaterial para promover a cicatrização de feridas e regeneração tecidual.

Um dos processos mais empregados para a obtenção de filamentos de alginato é o de fiação a úmido. Neste processo, a solução polimérica é submetida à extrusão com o auxílio de uma bomba para um banho de não solvente, onde ocorre a coagulação do material polimérico e a formação de filamentos contínuos solidificados que são então estirados e coletados. O processo de formação de fibras via fiação a úmido é complexo e envolve parâmetros como concentração, solubilidade do polímero, viscosidade, composição do banho, temperatura, forma de extrusão e taxa de bombeamento (ZHANG, 2014).

Este estudo, portanto, visa utilizar a nanocelulose isolada de resíduos industriais de algodão para a produção de filamentos compósitos de alginato de cálcio e nanocristais de celulose por fiação a úmido. Será explorada a possibilidade de gerar filamentos coloridos e de adequado desempenho mecânico a partir da nanocelulose proveniente de resíduos tingidos. Dessa forma, busca-se contribuir com o desenvolvimento de fibras têxteis sustentáveis, tanto em relação à origem quanto em relação ao beneficiamento.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo geral a obtenção de filamentos de alginato de cálcio reforçada com nanocristais de celulose derivada de resíduos de algodão do processo de navalhagem pela técnica de fiação a úmido.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Obter nanocristais de celulose por hidrólise ácida com ácido sulfúrico a partir de resíduos industriais de algodão alvejado e do algodão tingido;
- b) Comparar a formação dos nanocristais de celulose das diferentes matérias-primas fontes de celulose, no que diz respeito à morfologia, tamanho, estabilidade, cristalinidade, comportamento térmico e rendimento;
- c) Produzir filamentos de alginato com diferentes concentrações de nanocelulose alvejada e tingida (1%, 3%, 5%, 10% e 20%) pela técnica de fiação a úmido utilizando  $\text{CaCl}_2$  como banho de coagulação;
- d) Avaliar os filamentos obtidos em relação à morfologia, massa linear, propriedades mecânicas (tensão de ruptura e alongamento), grau de intumescimento e perda de massa em fluidos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção será apresentada uma revisão da literatura sobre aspectos fundamentais relacionados ao desenvolvimento de filamentos de nanocelulose obtidos a partir de resíduos de algodão proveniente do processo de navalhagem. Será feita uma breve explanação sobre as formas de obtenção da nanocelulose. Definições e classificações relacionadas à nanocelulose serão apresentadas, bem como os principais aspectos relacionados ao processo de fiação a úmido. Por fim, será apresentado o levantamento dos principais avanços já registrados na literatura sobre a nanocelulose e a formação de filamentos nanocompósitos com alginato.

### 2.1 INDÚSTRIA E OS PRODUTOS TÊXTEIS

A indústria têxtil é de grande importância para a economia em termos de comércio, emprego, investimentos e receitas em todo o mundo (LEAL, 2019). Estabelecida no Brasil há cerca de 200 anos, este setor é muito dinâmico ainda nos dias de hoje. Conforme dados divulgados pela ABIT (2022), no ano de 2021, a indústria têxtil teve como resultados um faturamento de R\$ 190 bilhões contra R\$ 161 bilhões em 2020. É o segundo setor que mais gera empregos do Brasil, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas juntos. São cerca de 1,34 milhões de empregos diretos e 8 milhões indiretos, representando, assim, cerca de 19,5% dos empregos da indústria de transformação.

Ao mesmo tempo, este setor tem sido caracterizado por processos de tecnologia relativamente baixa, onde grandes impactos ambientais são gerados ao longo de toda a cadeia têxtil. Esses impactos estão relacionados com altas emissões de gases de efeito estufa, com o uso de grandes quantidades de água e de produtos químicos, além da geração de resíduos, tanto pelo processamento como pelo descarte dos artigos têxteis pós-consumo regidos pela moda “*fast fashion*” (REMY *et al.*, 2016). Esse cenário sugere que a reciclagem de têxteis é necessária. Além das vantagens ambientais e ecológicas que podem ser proporcionadas pela reutilização e reciclagem dos artigos têxteis, há muitos benefícios de natureza socioeconômica (LEAL, 2019).

Os produtos têxteis podem ser classificados em têxteis convencionais e têxteis técnicos. Os têxteis convencionais adequam-se ao vestuário e a usos decorativos. Já os têxteis técnicos podem ser agrupados em várias categorias, dependendo de sua aplicação, como industrial, médico, embalagem, esportivo, automotivo, construção, aeroespacial, geotêxtil, agrotêxtil e vestuário de proteção. Cada segmento possui uma enorme variedade de produtos

feitos a partir de fibras/matérias-primas diversificadas, utilizando diferentes técnicas e equipamentos de fabricação (AHMAD *et al.*, 2020; RASHEED, 2020).

A indústria têxtil engloba os processos de preparação da fibra, fiação, tecelagem, malharia, não tecidos, beneficiamento e acabamentos. Todos os processos têxteis têm origem nas fibras. O tipo de fibra é um dos fatores que implicam na qualidade e na durabilidade de qualquer artigo (BUNSELL, 2009).

As fibras têxteis podem ser definidas como materiais finos e com elevada proporção entre comprimento e diâmetro (CASTRO; ARAÚJO, 1986) e podem ser classificadas em três categorias distintas, a depender da origem, estrutura química e método de produção. Desta forma, as fibras podem ser classificadas como fibras naturais, sintéticas e artificiais. As fibras naturais são as obtidas de vegetais e animais, como o algodão e a seda, por exemplo. As fibras sintéticas são as fibras de origem petroquímica e obtidas por síntese química, como o polietileno e a poliamida. Já as fibras artificiais utilizam polímeros naturais como matéria-prima, como a celulose, os quais são submetidos a processos químicos. Essas fibras são também conhecidas como fibras regeneradas.

A fibra do algodão é a principal cultura de fibra natural, compondo cerca de 90 % de todas as fibras naturais. É a mais utilizada para a confecção de artigos de vestuário, decoração e produtos industriais (YU, 2015). Atualmente, o Brasil desponta como o quarto maior produtor mundial de algodão, sendo que a produção nacional de pluma chegou a 2,97 milhões de toneladas na safra 2022/23 (ABRAPA, 2023). A alta produtividade da cultura do algodão é principalmente consequência de cultivares melhoradas e do aprimoramento dos métodos de proteção de plantas (USDA-FAS, 2018; BARROS, 2020).

A fibra de algodão possui características físicas de grande atratividade para a indústria têxtil: finura, comprimento, alongamento, uniformidade de comprimento, resistência química, resistência mecânica, *regain*, brilho, cor e sedosidade. Estas características são transferidas para os fios, tecidos e para os produtos confeccionados (DA COSTA *et al.*, 2006). Dentre as mais diversas aplicações, o algodão hidrófilo é amplamente utilizado nos têxteis médicos, em curativos, ataduras, esparadrapos, cotonetes, produtos de higiene e limpeza da pele. Na indústria têxtil, as fibras de algodão são utilizadas nas peças de vestuário como camisetas, jeans, roupas íntimas e meias; nos artigos lar, como roupas de cama, toalhas, nos tecidos de decoração, de revestimento, tecidos de parede, tecidos para móveis, além da fabricação de cordões, tapetes, filtros, coadores de café, papel de algodão, papel moeda, telas, bolsas, tendas, feltros, estofamentos, redes de pesca, máscaras de proteção, entre outros.

As fibras artificiais, também chamadas de fibras regeneradas, são fibras cuja estrutura química final é muito próxima, se não a mesma, da matéria prima que lhe deu origem. Nesta classe se incluem as fibras obtidas por meio da celulose quimicamente tratada. A fonte de celulose pode ser tanto a polpa da madeira, quanto diminutas ramas ou fibras de algodão. De acordo com a fonte de celulose e com o processamento químico utilizado, essas fibras adquirem propriedades distintas. As fibras celulósicas mais conhecidas produzidas a partir da polpa de madeira são a viscose e o modal (WOODINGS, 2001).

Estima-se que o crescimento global per capita do consumo de fibras celulósicas em 2030 seja de 45 % (HAURU *et al.*, 2016), o que deverá provocar uma escassez de 15 milhões de toneladas anuais (HUMMEL, 2015). Essa previsão de carência pode ser atribuída tanto ao aumento da população mundial quanto à estagnação da terra arável para o algodão, cuja cultura também é associada a um grande consumo de água e pesticidas e à ocupação de espaços que poderiam ser destinados ao cultivo de alimentos (OLSSON; WESTMAN, 2013). Além disso, grandes marcas e varejistas buscam atender à crescente demanda dos consumidores por produtos têxteis e de vestuário que sejam ambientalmente sustentáveis. Esses principais desafios podem ser enfrentados produzindo fibras celulósicas a partir de materiais derivados de resíduos têxteis (TEXTILES INTELLIGENCE, 2021).

Neste contexto, os processos derivados da nanotecnologia e da biotecnologia devem contribuir com a obtenção de novos produtos têxteis. Ao longo da próxima década, é possível que uma grande quantidade de novos produtos têxteis esteja disponível, oriundos de pesquisas desenvolvidas com fibras de algodão.

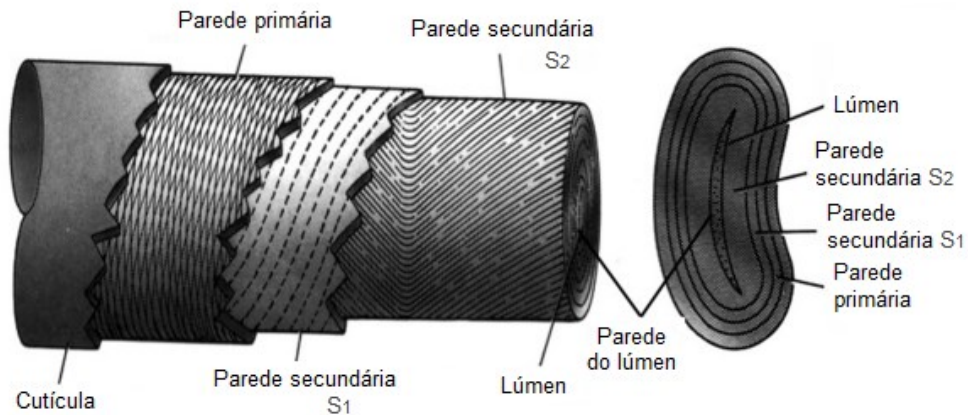
Neste estudo, resíduos industriais provenientes do processo de navalhagem do algodão serão utilizados como matéria-prima para a obtenção de nanocristais de celulose, os quais serão processados como reforço em filamentos poliméricos. Devido à importância da estrutura e composição química nas propriedades do nanomaterial a ser obtido, os próximos itens abordarão estes aspectos das fibras de algodão.

## 2.2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE ALGODÃO

Obtidas diretamente das sementes de plantas do gênero *Gossypium*, as fibras de algodão são utilizadas desde tempos imemoriais na confecção dos mais diversos artigos têxteis, sendo comercializadas em distintas formas, como por exemplo, fibras, fios, tecidos, artigos confeccionados, entre outras (LEONI, 2015).

A estrutura da fibra de algodão com suas partes principais é ilustrada na Figura 1. A cutícula é localizada na parte mais externa da fibra, formada por uma camada macia e cerosa. É composta por pectinas, materiais graxos e materiais proteicos tendo a função de proteção da fibra. Essa camada é removida durante o tratamento químico da fibra, aumentando o atrito entre as fibras (BUNSELL, 2009).

Figura 1 – Representação esquemática da microestrutura das fibras de algodão

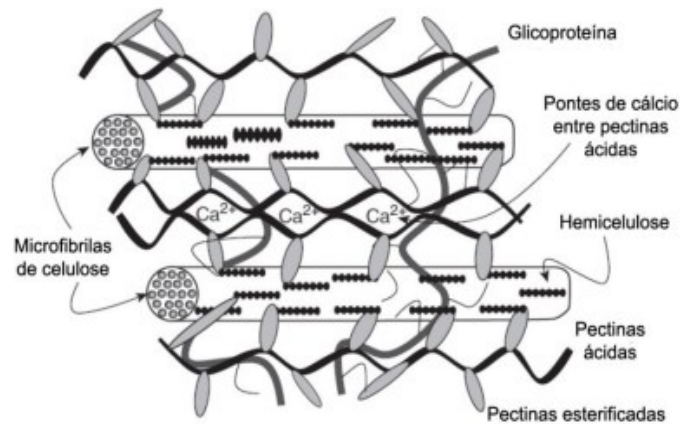


Fonte: Adaptado de Elmogahzy; Farag (2018)

A parede primária consiste em uma rede de fibrilas finas de celulose, onde cada camada de fibrilas forma um ângulo de 20° a 30° com o eixo da fibra, tem aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  (proporcional à maturidade da fibra) de espessura e fica delimitada entre a cutícula e pela parede secundária. Sua estrutura forma um sistema de finos capilares que é responsável pelas propriedades de absorção das fibras (BUNSELL, 2009). Na Figura 2 é demonstrada a conexão entre os compostos químicos da cutícula e as microfibrilas de celulose da parede primária (SHAHID *et al.*, 2016).

A camada envoltória ou S1 é formada por fibrilas dispostas em ângulos de 40° a 70° em relação ao eixo da fibra (BUNSELL, 2009). A parede secundária (S2) constitui o corpo da fibra, é composta quase que exclusivamente de celulose e representa cerca de 90 % da massa da fibra. É responsável pelas propriedades mecânicas ao longo do eixo da fibra e é quem define a maturidade e finura do algodão (EICHHORN *et al.*, 2009; RANGEL, 2020).

Figura 2 – Interconexão entre os componentes celulósicos e não celulósicos na parede primária.



Fonte: RANGEL (2020)

A parede do lúmen ou S3 é um canal central oco, existente em toda a extensão da fibra por onde circula o protoplasma. Uma vez que as fibras ficam maduras e o capulho se abre, o protoplasma seca e o lúmen entra em colapso (BUNSELL, 2009). Assim, a fibra originalmente de seção circular forma uma estrutura parecida com uma fita e apresenta torções ao longo do seu eixo longitudinal (COOK, 2001).

A quantidade de celulose presente nas fibras é citada com pequenas variações, em concentrações de 88 % a 96 % de celulose, geralmente. No entanto, as fibras de algodão podem ser submetidas a diferentes tratamentos que alteram sua composição. Na Tabela 1 é possível observar as alterações na composição de acordo com o tratamento químico empregado.

Tabela 1 – Composição química média das fibras de algodão

Componente (%)	Algodão não tratado	Tratamento alcalino	Alvejamento
Celulose	58,72 (±0,85)	86,37 (±2,64)	91,91 (±0,80)
Hemicelulose	6,20 (±0,34)	4,03 (±0,06)	2,90 (±0,50)
Lignina solúvel	2,92 (±0,09)	1,76 (±0,01)	0,69 (±0,01)
Lignina insolúvel	13,07 (±0,40)	6,22 (±0,66)	1,46 (±0,66)
Extrativos	3,59 (±0,15)	0,87 (±0,02)	0,16 (±0,93)
Cinzas	1,71 (±0,02)	1,23 (±0,69)	0,20 (±0,12)

Fonte: Adaptado de Maciel (2018)

O grau de polimerização das fibras de algodão é difícil de ser estimada com precisão por três motivos. Primeiro, porque existe uma variação considerável de acordo com a fonte



das fibras. Segundo, em uma única amostra existe uma distribuição e não um valor único. Terceiro, o valor obtido é dependente do método usado (MATHER; WARDMANN, 2015). No entanto, existem citações de valores da ordem de 3.000 a 10.000 unidades de glicopiranosose em celulose de madeira e de até 15.000 no caso de algodão nativo. Mesmo no caso de um grau de polimerização da ordem de 3.000, a massa molecular correspondente seria maior do que 400.000 g/mol (SOUZA e RECOUVREUX, 2016).

Após o tratamento químico, as fibras de algodão são compostas em uma maior porcentagem de celulose, um polissacarídeo de fórmula mínima aparentemente simples  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , mas que resulta em um material têxtil de microestrutura bastante complexa (RANGEL, 2020).

### 2.3 CELULOSE

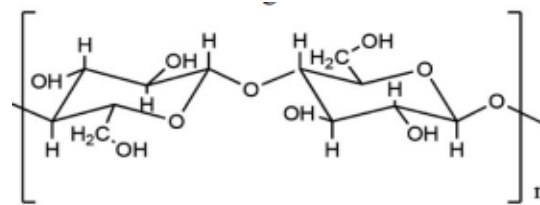
A celulose é o polímero renovável mais abundante na natureza e está presente principalmente nas plantas e em algumas espécies de bactérias. É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, em combinação com outros biopolímeros, como lignina e a hemicelulose. Esses dois componentes atuam como reforço mecânico da proteção microbiológica em células vegetais (DURÁN *et al.*, 2011; LEE; HAMID; ZAIN, 2014). A celulose possui enorme importância industrial, sendo matéria-prima em diversas aplicações, como para a fabricação de papel, artigos têxteis em geral, além de ser utilizado como agente espessante e estabilizante na indústria alimentícia. A valorização da celulose tem sido crescente em novas tecnologias para diversas aplicações, devido ao seu apelo ambiental, pois é renovável, biodegradável e não derivada do petróleo (KLEEM *et al.*, 2018).

A celulose é um homopolissacarídeo de alto peso molecular constituído por partes de  $\beta$ -D-glicopiranosose com os anéis unidos por ligações  $\beta$ -1-4 glicosídicas. Essas ligações se reúnem em aglomerados nanométricos semelhantes a fios chamados de microfibrilas. Estas microfibrilas interagem por ligações de hidrogênio e interações de van der Waals resultando no andaime estrutural das paredes das células da fibra (COSGROVE, 2014).

Na Figura 3 está apresentada a estrutura monomérica da celulose. A configuração do carbono anomérico é responsável pela formação de cadeias de celulose essencialmente lineares. O arranjo linear das unidades de glicose provém dos agregados microfibrilares e resulta em uma distribuição uniforme dos grupos hidroxila. Isso permite a ocorrência de fortes interações de hidrogênio, que estabilizam seus arranjos cristalinos resultando em um

polímero rígido, originando fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais. Tal arranjo garante às plantas excelentes características mecânicas (DUFRESNE, 2013).

Figura 3 – Representação das cadeias poliméricas de celulose



Fonte: Mather e Wardmann (2015)

As fibras de celulose são divididas em dois domínios: amorfo e cristalino. A combinação de regiões cristalinas e amorfas presentes no algodão é responsável pela propriedade de absorção de água e durabilidade das fibras (BUNSELL, 2009). Se trata de uma molécula em forma de fita, onde são formadas regiões altamente orientadas com estruturas cristalinas. Entretanto, existe a possibilidade dessa cadeia flexionar ou torcer, formando as regiões amorfas (EICHHORN *et al.*, 2009).

A celulose é resistente a álcalis fortes e o domínio amorfo é facilmente suscetível à hidrólise ácida ou enzimática. Regiões amorfas são imperfeições na matriz cristalina e a proporção entre os domínios amorfos e cristalinos dependem estritamente da origem da biomassa lignocelulósica (KLEMM *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2009).

A estrutura da celulose possui ainda três grupamentos hidroxila em cada anel, cuja natureza hidrofílica é responsável pela absorção de umidade das fibras, em cerca de 8,5 %. Esta propriedade é responsável pelo conforto ao vestir artigos de algodão (MATHER; WARDMANN, 2015). Essas cadeias poliméricas se organizam em sequências de anéis com formato linear capazes de formar ligações de hidrogênio entre si.

São conhecidos quatro tipos diferentes de cristais de celulose, mas apenas a celulose I e II tem importância significativa. A celulose I corresponde à estrutura cristalina nativa encontrada na natureza. Após o processo de mercerização do algodão, a estrutura química da celulose é modificada para celulose II, a mesma das fibras regeneradas, como por exemplo, a viscose (MATHER; WARDMAN, 2015). Os esforços para compreender os conceitos fundamentais das celulosas são cada vez mais significativos. Pelas modificações químicas heterogêneas, as interações entre a celulose e a água assim como a morfologia das

microfibrilas de celulose têm sido questões examinadas profundamente durante as duas últimas décadas (KLEMM *et al.*, 2005; HEISE, 2021).

Comercialmente, a fonte natural de celulose mais explorada é a madeira, que atende às demandas da indústria do papel. Além disso, a celulose também é processada pelas indústrias têxteis e indústrias químicas (FAROOQ, 2020). Vários derivados das cadeias de celulose também têm sido usados como aglutinantes, em embalagens de alimentos, emulsificantes e aplicações biomédicas (ROSENAU; POTTHAST; HELL, 2018). Uma grande variedade de plantas de uso industrial como o algodão, linho, cânhamo, juta e rami também apresentam elevada quantidade de celulose em sua composição. Resíduos agrícolas também são consideradas como biomassa para produção de celulose e de materiais nanocelulósicos (CHIRAYIL; MATHEW; THOMAS, 2014; HEISE, 2021).

## 2.4 NANOCELULOSE

A nanotecnologia se refere à pesquisa e desenvolvimento que é implementada à tecnologia de materiais em escala nanométrica (BHUSHAN, 2017). É um campo de pesquisa de rápido crescimento, que abrange pesquisas interdisciplinares com possibilidade de projetar e desenvolver nanoestruturas a nanopartículas multifuncionais (MCNEIL, 2005).

A palavra nanotecnologia é formada pelo prefixo de origem grega nano, que significa "anão", e da palavra tecnologia, cujo significado é o estudo sistemático sobre metodologias, processos, técnicas, instrumentos e meios de domínio da intervenção humana. Desta forma, pode se dizer que é o estudo da manipulação controlada de materiais na escala de  $10^{-9}$  metros, em que ao menos uma dimensão está na faixa de 1 a 100 nanômetros (LOOS, 2014; JIMÉNEZ, 2019).

Algumas propriedades físicas e químicas são exclusivas dos nanomateriais e, à medida que se dividem em porções menores, existem mudanças particulares de cada material. Estes nanomateriais assumem novas propriedades específicas que, por sua vez, permitem desenvolver novos materiais em macroescala, evidenciando propriedades e características aprimoradas da dimensão nanométrica.

São notáveis as modificações de características mecânicas, elétricas, ópticas, térmicas e magnéticas. A reatividade de materiais, ou seja, sua capacidade de reagir com outras substâncias, aumenta exponencialmente, possibilitando interações entre diferentes materiais. O tamanho, a adaptabilidade da superfície, a solubilidade aprimorada e a multifuncionalidade das nanopartículas abrem muitos novos caminhos de pesquisa (MCNEIL,

2005). Essas modificações são resultado da natureza que se adapta a essa escala de dimensões, dotando essas nanoestruturas radicalmente, diferentemente dos materiais na macroescala (JIMÉNEZ, 2019).

Por convenção, a divisão de uma nanoestrutura pode ser feita de acordo com o número de dimensões abaixo dos 100 nm. Portanto, são caracterizadas as nano-folhas ou poços quantum (em que uma das dimensões é inferior a 100 nm), as nanofibras ou nanofios (duas das dimensões são inferiores a 100 nm) e as nanopartículas ou pontos quânticos (todas as três dimensões são menores que 100 nm) (JIMÉNEZ, 2019).

Os materiais celulósicos na nanoescala são conhecidos como nanocelulose. Este material pode ser obtido quando a região amorfa da cadeia celulósica é separada da região cristalina de forma isolada ou pela combinação de tratamentos mecânicos, químicos e/ou enzimáticos.

As características da estrutura da nanocelulose têm dependência direta da origem da celulose. Diferentes resíduos agrícolas e industriais já foram utilizados para a produção de nanocelulose, como casca de coco (HASSAN, 2021), casca de pepino (GUPTA, 2021), palha de arroz (RASHID; DUTTA, 2020), resíduo da copa de abacaxi (PRADO, 2019), bagaço cana-de-açúcar (FERREIRA *et al.*, 2018), casca de café (GABRIEL, 2021), entre outros. Além dessas fontes, a celulose pode ser produzida por algumas espécies de bactérias, por algas marinhas, musgos e animais marinhos, conhecidos como tunicados (DAI, 2020). Por isso, o isolamento da celulose a partir de diferentes fontes, bem como o uso de diferentes processos é favorável.

Devido a características intrínsecas da celulose, a nanocelulose é biocompatível, hidrofílica, renovável e de baixo custo. Apresenta características como uma alta área superficial, transparência óptica e alta cristalinidade. Um cristalito de celulose isolado tem um módulo de Young de até 160 GPa e resistência à tração de 6-7 GPa, superando a resistência da fibra de carbono e Kevlar em sua direção longitudinal, enquanto na direção transversal, um valor de 8-57 GPa é observada (WANG *et al.*, 2017). Possui elevada razão de aspecto (variando de 10 a 100), baixa densidade (aproximadamente 1,5 g/cm<sup>3</sup>), e baixo coeficiente de expansão térmica (aproximadamente 1 ppm/K). Essas propriedades tornam a nanocelulose um material promissor para reforços mecânicos em compósitos poliméricos (ROSA *et al.*, 2010; SANTIAGO *et al.*, 2021). É apresentada na Tabela 2 uma comparação das propriedades de diferentes materiais frequentemente utilizados em reforços mecânicos, onde pode ser

verificada a superioridade da nanocelulose aos outros materiais em termos de densidade e resistência à tração.

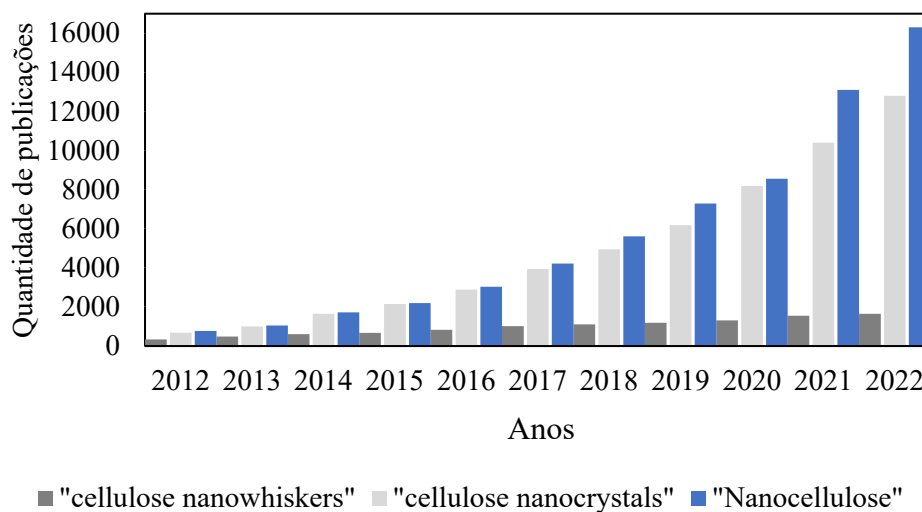
Tabela 2 – Comparação das propriedades físicas da nanocelulose e materiais utilizados tradicionalmente para reforço mecânico.

Material de reforço	Carbonato de cálcio	Talco	Fibra de vidro	Fibra de carbono	Nanocelulose
Densidade (g/ cm <sup>3</sup> )	2,71	2,69	2,5	1,8	1,5
Resistência à tração (MPa)	600	275	3500	4000	7500
Módulo de Young (GPa)	210	70	80	230	135

Fonte: Adaptado de SANTIAGO *et al.* (2021)

É notável o crescente número de publicações com temas relacionados à nanocelulose. A Figura 4 traz os dados de publicações nos últimos 10 anos sobre esse tema na base de dados *Google Scholar*, onde se verifica que o termo mais utilizado é *nanocellulose*. Para esse termo, o número de publicações triplicou entre 2017 e 2022, demonstrando o interesse e potencial da nanocelulose.

Figura 4 – Publicações sobre temas relacionados à nanocelulose ao longo do tempo.



Fonte: Autor (2023)

### 2.4.1 Classificação da nanocelulose

De acordo com Klemm *et al.* (2018) é conveniente subdividir a nanocelulose em três categorias: nanocelulose bacteriana (NCB), nanofibrila de celulose (NFC) e nanocristal de celulose (NCC).

#### 2.4.1.1 Nanocelulose bacteriana

A celulose bacteriana é também conhecida na literatura como biocelulose ou celulose microbiana e pode ser produzida por diversos microrganismos, com destaque para as bactérias da espécie *Gluconoacetobacter xylinus* (LIMA, 2015). A fórmula molecular da celulose bacteriana é idêntica à da celulose das plantas, no entanto, devido a sua estrutura única, difere significativamente quanto a propriedades físicas e mecânicas (BARUD, 2010; WANG, ZHU, DU, 2011).

Quando comparadas as fibrilas de celulose das plantas, as nanofibrilas de celulose bacteriana têm uma maior área superficial. A celulose bacteriana tem uma maior capacidade de retenção de água ao mesmo tempo em que apresenta grande elasticidade, resistência e flexibilidade (WANG, ZHU, DU, 2011). Além disso, a celulose bacteriana possui elevada resistência à tração, é biodegradável, atóxica e biocompatível (LIMA *et al.*, 2015).

A estrutura permanece a da celulose I nativa, formando uma estrutura reticulada ultrafina, com largura de 1 a 9 nm (WANG, ZHU, DU, 2011). Apresenta um alto grau de polimerização, geralmente em torno de 2.000 a 6.000, e índice de cristalinidade de 60 a 90 % (KLEEM, 2005).

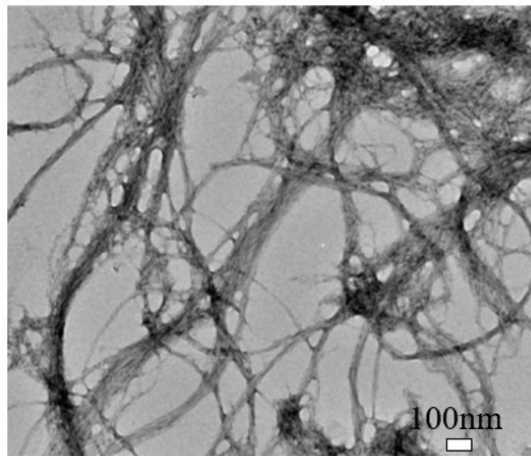
A celulose bacteriana possui vantagem devido a sua pureza, pois não possui em sua composição hemiceluloses, lignina ou outros constituintes dos materiais lignocelulósicos. Desta forma, não são necessários tratamentos químicos para eliminar estes materiais (LIMA *et al.*, 2015).

Com essas propriedades singulares, a celulose bacteriana tem grande aplicação nas áreas de alimentos e cosméticos, como também na medicina, na produção de equipamentos cardiovasculares (FINK, 2011), na engenharia de tecidos para tratamento de feridas e medicina regenerativa (ZHANG, 2020a) e aplicações biomédicas (ZHANG, 2020b). Desta forma, a celulose bacteriana também pode ser considerada uma fonte alternativa para extração dos nanocristais de celulose (FAROOQ, 2020).

#### 2.4.1.2 Nanofibrilas de celulose

As nanofibrilas de celulose (NFCs) são constituídas por fibras de celulose de grande área superficial, tendo diâmetro de 20 a 60 nm e comprimento na escala de micrômetros (HERRICK, 1983). As propriedades básicas, morfológicas e estruturais das nanofibrilas de celulose dependem da fonte de celulose e dos métodos de extração empregados, variando o grau de cristalinidade, rendimento e a intensidade de fibrilação (DESSAISONS, 2017). A Figura 5 mostra a morfologia típica de nanofibrilas de celulose.

Figura 5 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanofibrilas de celulose



Fonte: XIAO (2018)

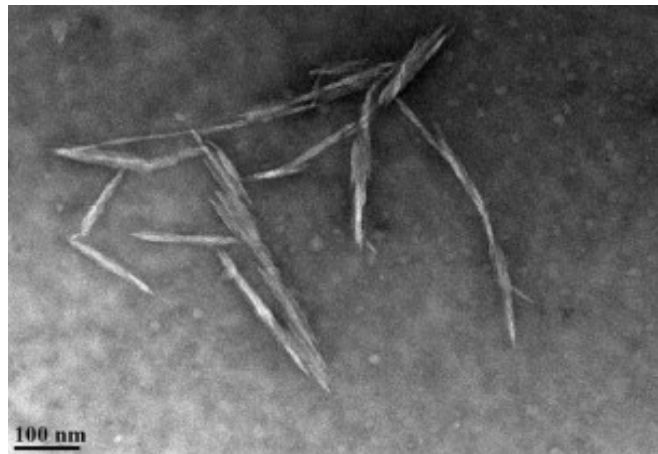
As NFCs possuem baixo coeficiente de expansão térmica e elevada propriedade mecânica, com módulos de elasticidade variando de 65 GPa a 150 GPa (JOSEFSSON, 2015). Dentre as aplicações, as NFCs têm sido utilizadas na produção de filmes para barreiras de gás (FUKUZUMI *et al.*, 2009), reforço de compósitos (TRAVALINI *et al.*, 2019; WU, *et al.*, 2019) e como aditivos alimentares (WANG *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2021). Outra característica relevante são suas propriedades elétricas, com potencial de uso na produção de sensores piezoelétricos (CSOKA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2021).

O desenvolvimento de NFCs está em ascensão, mas possui algumas deficiências, especialmente aquelas relacionadas às aplicações em grande escala. São necessários melhores métodos de produção com foco na eficiência energética que contribuam na redução dos custos de produção. A produção em larga escala com custos mais atrativos abrirá possibilidades para as aplicações para setores automotivos, indústrias de papel, têxtil e higiene (BALEA *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2021).

#### 2.4.1.3 Nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose (NCCs) são estruturas com a geometria em forma de agulha e dimensões entre 3-35 nm de diâmetro e 200-500 nm de comprimento. Esses nanomateriais são conhecidos também como celulose nanocristalina (DU *et al.*, 2019), nanobastões (DUJARDIN; BLASEBY; MANN, 2003) *whiskers* de celulose (SACUI *et al.*, 2014) e nanowhiskers (JOHN; THOMAS, 2008). Estas nanopartículas são assim denominadas principalmente pela forma (Figura 6) e por suas características físicas de rigidez (LIMA *et al.*, 2015).

Figura 6 – Morfologia dos nanocristais de celulose



Fonte: XU *et al.* (2013)

Por suas características e propriedades especiais, esta classe da nanocelulose vem recebendo maior visibilidade e atenção. Os nanocristais apresentam potencial para o desenvolvimento de diferentes tipos de nanomateriais multifuncionais, com possíveis aplicações em inúmeras áreas da ciência e tecnologia (LI *et al.*, 2015). Por isso, o interesse para aplicação da nanocelulose abrange várias áreas, biomédica, farmacêutica, eletrônica, construção civil, alimentícia, aeroespacial, automotiva, na indústria de papel, cosméticos, e na indústria têxtil (YU *et al.*, 2014; SIRELKHATIM *et al.*, 2015; SILVA, 2021).

Na área da indústria têxtil, se destaca o uso da nanocelulose como fase de reforço em materiais compósitos de matrizes poliméricas na obtenção de novas fibras, melhorando propriedades mecânicas, piezoelétricas e aumentando a hidrofílicidade dos polímeros. Pode ser utilizada no tratamento de efluente do beneficiamento têxtil com capacidade de remoção de corantes catiônicos e aniônicos. Nas fibras de poliéster, os NCCs contribuem na capacidade de absorção da fibra, o que resulta no aumento da intensidade de cor do poliéster tingido com



corantes diretos. Nos acabamentos têxteis, contribui na liberação controlada de compostos ativos como fragrâncias. O tratamento dos tecidos com NCC pode ser utilizado tanto para melhorar a hidrofiliabilidade de um tecido de poliéster ou tornar um tecido de algodão super hidrofóbico (BIERHALZ, 2021).

No setor alimentício seu uso é abrangente em embalagens e filmes biodegradáveis para revestimento de alimentos (PERUMAL *et al.*, 2022). Na área biomédica, NCCs são principalmente utilizados em hidrogéis, na administração controlada de fármacos, curativos, preparação de agentes antibacterianos, cuidados com a pele, engenharia de tecidos e fabricação de dispositivos biossensíveis (BAJPAI *et al.*, 2017; HICKEY; PELLING, 2019; KOPKE; PYO, 2020; MONIRI *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2019). Além disso, existem aplicações em sistemas de tratamento e purificação de água (BOSSA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017b), como agentes de reforço, estabilizantes, revestimento e espessantes em diversas aplicações, como adesivos, cimento e tintas (KLEMM *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017a).

#### **2.4.2 Processo de extração da nanocelulose**

Os métodos tradicionais de produção da nanocelulose utilizam uma combinação adequada de tratamentos mecânicos, químicos ou enzimáticos. As regiões altamente cristalinas das microfibrilas de celulose podem ser extraídas pela clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, promovidas pelos íons hidrônio que podem penetrar nas regiões amorfas das fibras de celulose nativa (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; KLEMM *et al.*, 2005).

Geralmente, pré-tratamentos (tratamentos alcalinos, oxidativos, enzimáticos) são realizados para remover os componentes não celulósicos das fibras, como a lignina e a hemicelulose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; WANG *et al.*, 2019). Esses tratamentos têm como finalidade promover a acessibilidade dos grupos hidroxila, quebrando ligações de hidrogênio das fibras de celulose, conseqüentemente a reatividade das fibras é aumentada (YU *et al.*, 2013).

Após a remoção dos materiais não celulósicos, o segundo processo é a conversão do conteúdo celulósico purificado em nanocelulose, usando técnicas específicas, como tratamentos mecânicos, pela hidrólise ácida ou enzimática (SACUI *et al.*, 2014; TRACHE *et al.*, 2016).

O tratamento da celulose por métodos mecânicos geralmente é utilizado para converter fibras de celulose em nanofibrilas. São processos físicos sob alta pressão, capazes

de desfibrilar as fibras e separá-las em frações nanométricas (GOUDA *et al*, 2014). As combinações de diferentes pré-tratamentos evitam o entupimento dos equipamentos utilizados para o processamento da celulose pelos métodos mecânicos (SANTOS *et al*, 2021). Existem diferentes tipos de equipamentos usados para tratamento mecânico, como por exemplo, tratamentos de moagem úmida (LI *et al*, 2014; ADEL *et al*, 2016), homogeneizadores de alta pressão (DUFRESNE, 2010), tratamentos ultrassônicos de alta intensidade (FRONE *et al*, 2011), microfluidização (FERRER *et al*, 2012), liquidificadores de alta velocidade (PARK *et al*, 2019) e tratamentos de crio-esmagamento (CHAKRABORTY; SAIN; KORTSCHOT, 2005).

No entanto, NFCs obtidos apenas por tratamento mecânico demandam de maior quantidade de energia (KLEEM *et al*, 2018), além de gerar fibras de tamanhos maiores e com distribuições não homogêneas (SANTOS *et al*, 2021).

Métodos mecânicos podem ser seguidos por métodos químicos para decompor ou remover o material amorfo ou parcialmente funcionalizar a superfície da nanocelulose. Para quebrar a ligação de hidrogênio de materiais interfibrilares, a exposição das fibras de celulose a um agente hidrolisante e por meio do controle das condições da hidrólise torna possível obter os nanocristais de nanocelulose. O processo baseia-se em diferentes velocidades de ataque às frações amorfas da celulose em relação ao ataque às frações cristalinas (SOUZA e RECOUVREUX, 2016). Isso permite a obtenção de cristais individuais, pois somente a fração cristalina é preservada.

A hidrólise enzimática tem se destacado como um método emergente, que não gera resíduos tóxicos, é de baixo consumo energético e resulta em morfologias valorizadas para a área biomédica (RIBEIRO *et al.*, 2019). Esta hidrólise ocorre por meio de enzimas celulases, que catalisam a decomposição do polímero de celulose em ramos poliméricos menores ou mesmo a celobiose em glicose (RIBEIRO *et al.*, 2019, YANG *et al.*, 2020).

As dimensões e morfologia dos nanocristais dependem do tratamento utilizado (mecânico, químico, enzimático ou combinações), bem como das condições de processamento (ABITBOL, 2011).

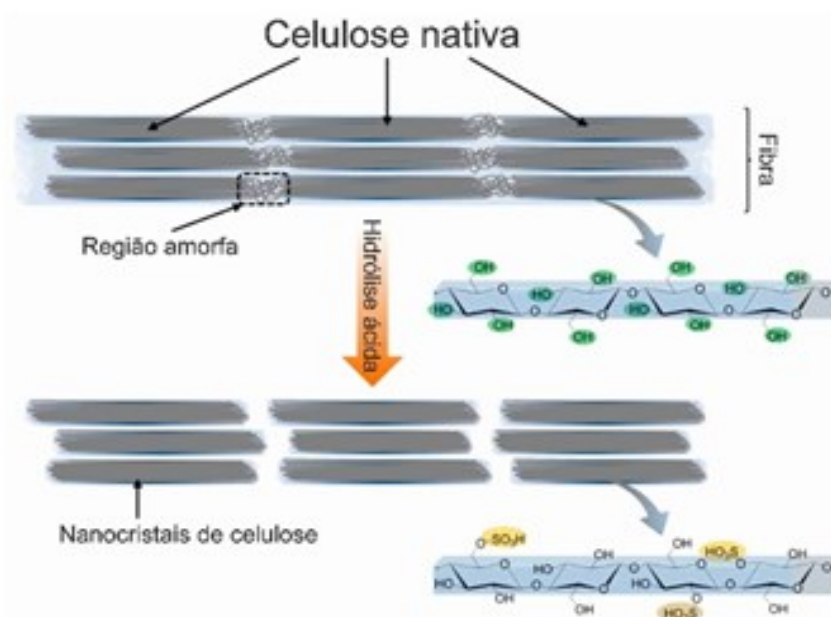
O método mais amplamente utilizado para a obtenção de nanocristais de celulose é a hidrólise ácida, a qual foi utilizada nesta pesquisa e cujos aspectos principais são detalhados no subitem a seguir.

### 2.4.2.1 Hidrólise ácida

O principal processo de isolamento das fibras celulósicas consiste em reações tradicionais de hidrólise ácida utilizando concentrações bem definidas e condições controladas de tempo, temperatura e agitação. Devido à elevada organização, as regiões cristalinas da estrutura da celulose são insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à inacessibilidade que as mesmas apresentam pela elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura (CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005).

Por outro lado, a desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e, conseqüentemente, resulta na hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões como é representado na Figura 7. Assim, o isolamento da nanocelulose é facilitada pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; SILVA *et al.*, 2009).

Figura 7 – Representação da hidrólise das cadeias de celulose



Fonte: Adaptado de Domingues; Gomes; Reis (2014)

Nos métodos para a extração dos NCCs por meio de hidrólise ácida, comumente são utilizados ácido sulfúrico (BARBASH *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2021), ácido clorídrico (CHENG *et al.*, 2017) e ácido dicarboxílico (JIA *et al.*, 2017). A natureza do ácido e a fonte de material

celulósico tem um grande impacto sobre as propriedades da nanocelulose, entre tamanho, dispersidade, relação de aspecto, grau de cristalinidade, propriedades morfológicas e estruturais (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; FAROOQ, 2020).

O ácido sulfúrico é um dos ácidos inorgânicos mais comumente usados por causa de seu baixo custo e também porque pode reagir com os grupos hidroxila na superfície dos cristalitos para introduzir grupos aniônicos semi-éster sulfato. Esses grupos com carga negativa desempenham um importante papel na estabilização de NCCs na água (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; REBOUILLAT; PLA, 2013).

## 2.5 NANOCELULOSE A PARTIR DO RESÍDUO DE ALGODÃO

Dentre as diversas fontes de celulose, o algodão se destaca devido à elevada proporção celulose, o que gera bons rendimentos na extração da nanocelulose. Esta matéria-prima pode ser utilizada na sua forma original, como pluma, ou após ser processada, na forma de fios e tecidos. Os resíduos do processamento do algodão e até mesmo o descarte de roupas representam uma fonte sustentável para obtenção da nanocelulose. Há uma tendência cada vez maior de utilização de resíduos de origem celulósica para a obtenção da nanocelulose, o que constitui uma vantagem em termos econômicos.

Um dos grandes destaques em relação ao algodão para a obtenção de nanocelulose está relacionado ao rendimento da reação de hidrólise, ou seja, a relação entre a massa de NCC obtido e a massa de matéria-prima utilizada. Enquanto fontes como madeira e o bagaço de cana geram rendimentos entre 40 % e 55 %, as reações utilizando algodão como fonte geram rendimentos que podem chegar a valores superiores a 90 % (THAMBIRAJ; SHANKARAN, 2017).

Dentre as diferentes formas do algodão que podem ser utilizadas para a obtenção da nanocelulose, o uso de resíduos têxteis certamente representa uma alternativa sustentável e econômica. De acordo com Wang *et al.* (2017a), roupas e outros artigos têxteis têm alto custo de reciclagem e acabam sendo descartados em aterros, constituindo um desperdício de recursos e um problema ambiental.

Diferentes características podem ser observadas na nanocelulose de acordo com a forma do algodão utilizado. Por exemplo, Teixeira *et al.* (2010) investigaram as características de NCCs obtidos a partir de algodão branco ou naturalmente coloridos por modificação genética (sem uso de corantes sintéticos). As fibras coloridas apresentaram menor teor de celulose e, conseqüentemente, menor rendimento. Não foram observadas diferenças na

morfologia e os NCCs obtidos das fibras coloridas apresentaram maior estabilidade térmica e preservaram a cor. Os autores destacam que essa pode ser uma alternativa interessante para aplicações em compósitos naturalmente coloridos.

Barros (2017) comparou as características de NCC obtidos a partir de resíduo de fibra de algodão tingido com corante índigo com e sem pré-tratamento para remoção de corante. O pré-tratamento não influenciou a morfologia e a cristalinidade. No entanto, diferenças significativas foram observadas ao comparar a hidrólise ácida com a enzimática. Enquanto a hidrólise ácida gerou NCC na forma de agulhas, a hidrólise enzimática gerou nanopartículas esféricas. O formato de agulhas é mais desejável para aplicações em compósitos e o formato esférico para aplicações biomédicas.

Embora o algodão cru tenha alto teor de celulose, a presença de graxas e pectinas, mesmo em pouca quantidade, pode dificultar a reação de hidrólise. Sornas *et al.* (2019) compararam as propriedades dos NCC obtidos do algodão cru e do algodão submetido a pré-tratamento com NaOH. Foi verificado que o pré-tratamento aumentou a hidrofiliidade do algodão, tornando-o mais suscetível ao ataque ácido e resultando em NCC com menores dimensões.

Wang *et al.* (2017a) compararam a obtenção de NCCs de resíduos de roupas e algodão hidrofílico (pluma) utilizando hidrólise ácida. A razão de aspecto (comprimento/diâmetro) foi maior para o resíduo, indicando maior potencial para aplicações como reforço. O NCC do resíduo também apresentou maior estabilidade térmica. Estes autores realizaram a hidrólise com a combinação entre o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. O ácido clorídrico é um oxidante menos forte do que o sulfúrico, mas tem menor habilidade de dispersão, ou seja, NCCs obtidos exclusivamente pelo ácido clorídrico têm maior tendência a agregar. Desta forma, a combinação dos dois ácidos busca manter a dispersão e reduzir o uso do oxidante forte.

Taipina *et al.* (2013) obtiveram NCC utilizando fibras de algodão cru pelo método de hidrólise ácida e observaram geometria em forma de agulha com aproximadamente 10 nm diâmetro e 166 nm de comprimento médio. Os NCCs apresentam caráter altamente hidrofílico e essa característica interfere negativamente na adesão e compatibilização desses nanocristais em matrizes apolares. Na tentativa de reverter esta condição, os NCCs foram submetidos à modificação superficial química com 3-isocianatopropiltrióxissilano, o que pode contribuir para maior adesão interfacial e melhor interação com a matriz nas subseqüentes aplicações em compósitos.

Maciel *et al.* (2019), em seu estudo, obtiveram NCC utilizando fibras curtas de algodão pelo método de hidrólise ácida. Foram analisadas três concentrações mássicas de ácido sulfúrico, 50 %, 60 % e 64 %, e tempos de reação de 60 e 75 min. A hidrólise realizada com 50 % de ácido sulfúrico foi insuficiente para fornecer uma sulfonação eficaz, impactando na estabilidade da suspensão e apresentando fibras com altas dimensões, não atingindo a escala nano. Os NCCs obtidos na hidrólise ácida com 64 % apresentaram as menores dimensões em comparação com a concentração de 60 %. Isso indica que pequenas alterações na concentração do ácido geram diferenças significativas nos nanocristais produzidos. As suspensões obtidas com tempos de reação mais curtos apresentaram maiores valores de potencial Zeta, sendo, portanto, as suspensões mais estáveis. Considerando a eficiência da sulfonação obtida, o aumento no tempo da reação de 60 para 75 minutos não apresentou resultados satisfatórios e implicou no aumento do custo no processo.

Huang *et al.* (2020) avaliaram a obtenção de NCCs a partir de resíduos têxteis utilizando dois métodos diferentes: hidrólise ácida e por oxidação em três etapas. Os NCCs obtidos pela hidrólise ácida com ácido sulfúrico 60 % apresentaram um rendimento de 90,4 %, com seção transversal de  $11,18 \pm 2,33$  nm,  $111,76 \pm 38,73$  nm de comprimento e com razão de aspecto de  $10,00 \pm 3,39$ . Nenhum pré-tratamento foi realizado nos resíduos. O método de oxidação em três etapas gerou rendimento menor, de 60,41 %, mas os NCCs apresentaram menores dimensões, com seção transversal de  $5,69 \pm 2,08$  nm e  $97,25 \pm 25,18$  nm de comprimento. A razão de aspecto obtido para este método foi relativamente maior ( $17,10 \pm 12,85$ ). Os diferentes métodos de extração não tiveram efeito significativo na morfologia dos NCCs, mas contribuíram em diferentes valores da relação de aspecto. Esses resultados indicam que os NCCs obtidos do tratamento de oxidação seriam mais promissores para o uso como reforço em filmes poliméricos. Tal tendência foi confirmada ao incorporar os nanocristais de celulose em filmes de proteína isolada de soja. O módulo de Young dos filmes aumentou em quase 9 vezes para o NCC obtido do processo de oxidação e em menos de 2 vezes para o obtido por hidrólise ácida.

Os estudos utilizando substratos de algodão tingidos são limitados. Conforme já citado, Teixeira *et al.* (2010) obtiveram NCCs a partir de fontes de algodão branco e coloridos por modificação genética. Já o estudo de Liu *et al.* (2019) avaliou a produção de fibras de celulose regenerada a partir da hidrólise ácida de camisetas de algodão (alvejadas e tingidas) pós-consumo. O material obtido da hidrólise não foi caracterizado, mas as fibras mantiveram a coloração original da malha e apresentaram propriedades mecânicas comparáveis ao rayon.

Isso demonstra o potencial do uso de resíduos de tecido para produção de fibras que não necessitam do beneficiamento posterior da fibra. Não foram encontrados estudos na literatura que tenham comparado as propriedades da nanocelulose obtidas por meio de resíduos de algodão alvejados e tintos aplicados a obtenção de fibras regeneradas.

## 2.6 FIAÇÃO A ÚMIDO

As fibras são o ponto de partida para os artigos têxteis que atendem às necessidades cotidianas da sociedade. Os fios se diferem entre si de acordo com o comprimento das fibras, as fibras de comprimento curto são chamadas de fibras descontínuas, como é o caso da maioria das fibras naturais. Já os filamentos, se diferem dessas fibras devido à ordem de grandeza desse comprimento e das diferentes composições, sendo a seda a única produzida naturalmente. A maioria das fibras regeneradas e sintéticas são fabricadas como filamentos.

Para a formação de um fio, métodos distintos de estiramento, fiação e torção são escolhidos de acordo com o tipo de fibra (SINCLAIR, 2015). O filamento produzido pode ser usado propriamente como filamento ou pode ser cortado em fibras descontínuas, assim como as fibras naturais. Essas fibras curtas passam por um processo de fiação para assim serem transformadas em fios. Nesta fase é muito comum a combinação de diferentes fibras, onde esses fios apresentam características específicas de acordo com as proporções de cada fibra na mistura. Podem ser encontrados comercialmente fios com diferentes combinações entre fibras naturais e/ou químicas (MANKODI, 2011).

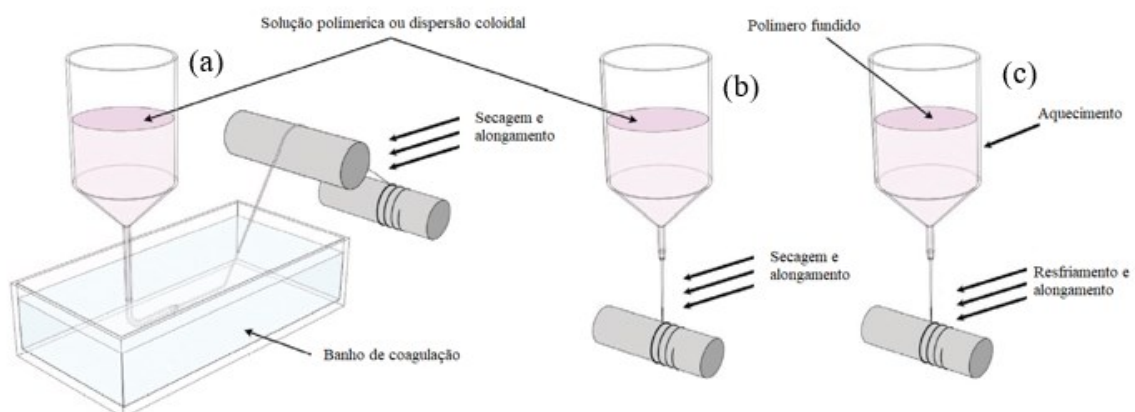
Até o século XVII, os artigos têxteis foram produzidos principalmente de fontes vegetais usando algodão, cânhamo e linho, ou de fontes animais como lã e seda. Então, durante a primeira revolução industrial, o processo de fabricação foi mecanizado, proporcionando processos automatizados e mais rápidos (TEXCOMS, 2019). Até o final do século XIX as fibras utilizadas eram todas naturais. Em 1900 começou a produção de fibras artificiais, mais especificamente, as fibras regeneradas de celulose pelo método da viscose. Este não foi o primeiro processo de fabricação de fibras artificiais de celulose a ser industrializado, mas logo se tornou dominante. As fibras sintéticas surgiram no mercado têxtil apenas na década de 1940, feitas a partir de polímeros sintetizados quimicamente (SINCLAIR, 2015).

A maioria das fibras sintéticas comerciais é produzida pelo processo de fiação por fusão, que é uma técnica relativamente simples e de baixo custo. É o método mais conveniente na obtenção de fibras contínuas com polímeros termoplásticos. O método se

baseia na extrusão do polímero aquecido a um estado de fusão por uma fieira sob alta pressão seguido de resfriamento (ZHANG, 2014; CLEMONS, 2016). Por não requerer a dissolução dos polímeros em solventes, é um método considerado ambientalmente correto. Além disso, é facilmente escalonável e permite o estiramento da fibra e ajustes de temperatura para aumentar a estabilidade dimensional (JOHN *et al.*, 2013; REDONDO *et al.*, 2019; BIERHALZ, 2021).

As limitações da fiação por fusão estão principalmente relacionadas a polímeros sem uma fase fundida estável, onde a degradabilidade do polímero ocorre em temperaturas menores que a temperatura de fusão. Nestes casos, para a fiação da fibra são necessários processos conhecidos como fiação em solução, nos quais os polímeros são solubilizados em um solvente adequado para então serem extrusados. Se um solvente altamente volátil, em alta pressão de vapor puder ser empregado, de tal forma que a fibra tem sua formação na evaporação do solvente durante o processo de fiação, o processo é conhecido como fiação a seco (*dry spinning*). Entretanto, se os únicos solventes poliméricos potenciais forem de baixa volatilidade, ou seja, em baixa pressão vapor, a fibra precisa ser extrudada em um banho não solvente para remover o solvente de fiação e para coagular a fibra. Neste caso o processo é conhecido como fiação a úmido (*wet spinning*) (ZHANG, 2014). A representação dos processos da fiação por fusão, fiação em solução seca e úmida são mostrados na Figura 8.

Figura 8 – Representação dos processos da fiação em solução, úmida (a), seca (b) e fiação por fusão (c)



Fonte: Adaptado de Rosén *et al.* (2021)

A metodologia de fiação a úmido foi usada pela primeira vez na fabricação da fibra rayon. A solução alcoólica de nitrato de celulose chamada colódio, feita a partir do algodão



tratado com uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, era comumente usada para revestir e proteger chapas fotográficas. À medida que esta solução passa por um processo de extrusão, através de um bocal mergulhado em água fria, filamentos são formados, estirados e solidificados (SCHWARCZ, 2017).

O processo de fiação a úmido requer o bombeamento da solução polimérica através de orifícios finos de uma fiação em um banho de não solvente, onde ocorre a coagulação do material polimérico e a formação de filamentos contínuos solidificados que são então estirados e coletados. No banho de coagulação o processo de formação de fibras é complexo e envolve parâmetros como concentração do polímero, solubilidade, viscosidade, composição do banho, temperatura, forma de extrusão e velocidade de tomada (ZHANG, 2014).

O processo de fiação úmida oferece a vantagem de produzir uma grande variedade de formas e tamanhos de seções transversais de fibras. As propriedades finais das fibras são influenciadas pelos parâmetros do processo de fiação e pelas características do polímero utilizado. A diferença na taxa de transferência de massa está entre os fatores mais importantes na coagulação da camada externa do polímero em solução, e é determinante nas propriedades resultantes e na microestrutura das fibras (SILVA, 2019). A fiabilidade das fibras celulósicas e suas propriedades são principalmente em função do peso molecular (grau de polimerização), grau de cristalinidade, tamanho dos cristais, ligações intermoleculares e reticulação física (PERES, 2004).

As velocidades na fiação úmida são menores em comparação com a fiação a seco, que tem velocidades ainda mais baixas do que a fiação por fusão. Entretanto, por ser um processo suave, aplicando temperaturas mais baixas e pela flexibilidade de operações em um processo contínuo, as baixas velocidades de fiação são compensadas e tornam este método favorável. Este método é o preferido para a produção de fibras com polímeros biodegradáveis, que não podem ser fundidos, além de ser muito utilizado para produção de fibras regeneradas, como raiom de viscose, raiom de cupramônio e liocel (OZIPEK; KARAKAS, 2014).

## 2.7 FILAMENTOS DE NANOCELULOSE

As fibras de celulose regeneradas podem ser obtidas a partir do algodão ou madeira por dois principais sistemas de regeneração: processo de dissolução direta e de derivatização da celulose. No processo de dissolução direta, a celulose é dissolvida diretamente em solvente sem modificações. A derivatização da celulose consiste na dissolução das fibras de celulose numa solução de hidróxido de sódio com posterior adição de dissulfureto de carbono, assim, a

estrutura química da celulose é modificada antes da dissolução. O processo de derivatização de viscose (xantato) é o método mais tradicional para obter fibras de celulose regeneradas com baixo custo e com boas propriedades mecânicas. No entanto, os subprodutos gerados por este processo foram associados a graves problemas ambientais (SAYYED; DESHMUKH; PINJARI, 2019; BIERHALZ, 2021).

A produção de componentes únicos usando apenas nanomateriais de celulose tem apresentado crescente interesse, que se deve principalmente a possibilidade de obter fibras com alta rigidez e tenacidade, uma vez que os grupos hidroxila na superfície do NCC/NFC podem formar fortes ligações de hidrogênio entre si (ARAKI; MIYAYAMA, 2020).

Fibras têxteis de celulose regenerada, como rayon (processo cupramônio) e liocel (processo NMMO), possuem estrutura cristalina da celulose II, enquanto a celulose natural tem moléculas de celulose I. Por causa da perda de ligações de hidrogênio inter-cadeias, o módulo de Young de cristais de celulose II de celulose regenerada (88 GPa) é muito inferior ao da celulose I (130-150 GPa). A estrutura cristalina da celulose I pode ser mantida na nanocelulose produzindo fibras com alto grau de orientação cristalina, bem como alto módulo de Young (IWAMOTO, 2011; ARAKI; MIYAYAMA, 2020).

As primeiras menções da fiação da nanocelulose são de Iwamoto *et al.* (2011) e Walther *et al.* (2011). As nanofibrilas de celulose foram obtidas por oxidação mediada por TEMPO (catalisador 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-oxilo) de polpa de madeira e celulose de tunicado. A fiação úmida simples (extrusão úmida, coagulação e secagem) foi utilizada. As fibras apresentaram resistência à tração de 321 MPa e módulo de Young de 23,6 GPa. De acordo com Walther *et al.* (2011) a rigidez era uma ordem de grandeza maior do que as típicas fibras de rayon. De forma geral, a formação das fibras de celulose regenerada ocorre em banhos de coagulação contendo solventes como acetona, isopropanol, etanol ou tetrahidrofurano (THF), os quais resultam em uma rápida solidificação pela remoção da água (CLEMONS, 2016).

Diversos aspectos relacionados à fiação de nanofibrilas de celulose são reportados nos artigos de revisão de Lundhal *et al.* (2017) e Rosén *et al.* (2021). No entanto, estudos relacionados à fiação de nanocristais de celulose ainda são escassos na literatura. Uma das razões seria a dificuldade de formação de fibras devido à boa dispersão coloidal dos nanocristais, originada por repulsões interpartículas governadas por cargas superficiais. No entanto, Araki e Miyayama (2020) destacam que, apesar de desafiadora, a fiação de NCCs pode levar à obtenção de filamentos com propriedades superiores àqueles obtidos de NFCs

pois teriam maior flexibilidade e elevado módulo devido à associação de NCCs curtos e pela ausência de regiões não cristalinas, respectivamente. Estes autores prepararam nanocristais de celulose utilizando algodão hidrófilo e tunicados por hidrólise com ácido sulfúrico e obtiveram filamentos por fiação à úmido constituídos exclusivamente por cristais de celulose tipo I.

## 2.8 COMPÓSITOS DE ALGINATO

Os polímeros de origem natural têm atraído crescente atenção para diversas aplicações, como médicas e farmacêuticas, por suas características de biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade. Um dos polímeros naturais mais utilizados é o alginato, um polissacarídeo aniônico encontrado como ácido algínico na parede celular de algas marinhas marrons e também sintetizado por bactérias como *Pseudomonas spp.* e *Azotobacter vinelandii*.

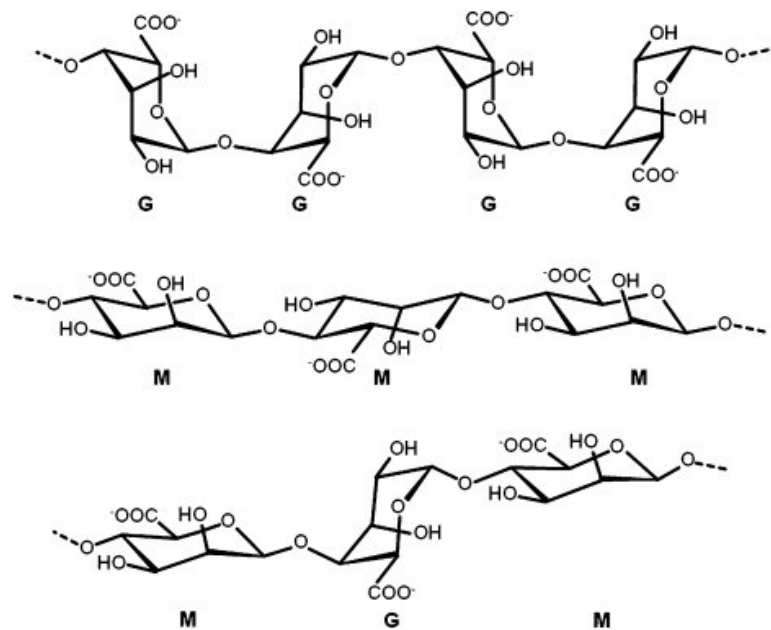
Devido ao fato do ácido algínico ser insolúvel em água à temperatura ambiente, o composto mais utilizado comercialmente é o alginato de sódio, solúvel em água. O alginato pode ser facilmente processado em qualquer forma, como hidrogéis, microsferas, microcápsulas, esponjas, espumas e fibras. Esta propriedade pode aumentar as aplicações de alginato em vários campos, sendo amplamente utilizado nas indústrias alimentícia, têxtil, de papel e em aplicações biomédicas como biomaterial para promover a cicatrização de feridas e regeneração tecidual.

Uma das principais características do alginato é a capacidade de formar estruturas estáveis com a adição de íons divalentes, como o cálcio (AHMAD *et al.*, 2021). A modificação do alginato pela reticulação com íons divalentes pode ser usada para ajustar suas propriedades e funções como biodegradabilidade, resistência mecânica, propriedade de gelificação e afinidade celular para as respectivas aplicações (VENKATESAN *et al.*, 2015). O alginato também se destaca pela elevada capacidade de absorção de água, de 200 a 300 vezes o seu próprio peso (WANG *et al.*, 2016).

Quimicamente, o alginato é um polímero linear, composto de ácido  $\beta$ -D-manurônico (blocos M) e resíduos de ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (blocos G) unidos por ligações glicosídicas do tipo 1-4. Como sua estrutura polimérica contém dois tipos de ácidos monoméricos, o alginato pode ser considerado como um copolímero em bloco de ácido  $\beta$ -D-manurônico e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico. Como pode ser visto na Figura 9, a cadeia polimérica é composta por três tipos de blocos. Os blocos GG contêm apenas unidades derivadas do ácido L-gulurônico, os blocos

MM são baseados inteiramente no ácido D-manurônico e os blocos MG consistem em unidades alternadas de ácido D-manurônico e ácido L-gulurônico (AHMAD *et al.*, 2021). Essa organização estrutural depende da fonte de extração do alginato, como o tipo de alga marinha.

Figura 9 – Estruturas estereoquímicas dos blocos GG, MM e GM/MG da molécula do alginato



Fonte: LEE; MOONEY (2012)

Na área biomédica, o alginato tem sido utilizado na engenharia de tecidos envolvendo regeneração óssea e de cartilagem, na liberação de fármacos (*drug delivery*) e, como curativos para o tratamento de lesões de pele (VARAPRASAD *et al.*, 2020). Os curativos de alginato são tipicamente produzidos por reticulação de uma solução de alginato com íons de cálcio para formar um gel. Estes curativos podem reter o ambiente fisiologicamente úmido por absorção e dessorção de água dos géis, minimizando infecções bacterianas no local da ferida.

Apesar de muitas propriedades atrativas, o alginato também apresenta limitações relacionadas às propriedades mecânicas, de barreira, incompatibilidade com metais pesados e instabilidade frente a tratamentos térmicos (GHEORGHITA PUSCASELU *et al.*, 2020). Para superar essas limitações, estratégias como a formação de compósitos podem ser utilizadas.

A combinação de dois ou mais materiais de natureza e fases distintas pode ser definido como um material compósito. O principal objetivo de se produzir compósitos é o de

combinar propriedades de diferentes materiais para produzir um único com propriedades superiores às dos componentes isolados (DAGDAG, *et al.* 2019; HSISSOU, *et al.*, 2021). Materiais compósitos são formados por uma fase dispersa, comumente chamadas de reforço, os quais são embutidos em uma matriz, que garante a coesão e orientação da carga (WERKEN, *et al.* 2020). A matriz e o reforço podem ser baseados em materiais poliméricos, cerâmicos ou metálicos (MARTINS, *et al.*, 2022).

Diversos estudos têm sido conduzidos para obtenção de nanocompósitos poliméricos por meio da combinação de uma matriz polimérica (fase contínua) e uma fase dispersa (não contínua) que tenha pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, sendo nanopartículas, nanofibras ou nanoplaquetas. Tais materiais são facilmente processáveis e podem exibir propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, dentre outras, melhoradas quando comparados aos compósitos em que a fase dispersa é formada por macroestruturas (MARTINS, *et al.*, 2022).

Nanomateriais como o carbono preto, sílica, nanotubo de carbono, grafeno e nanocelulose (PARK *et al.* 2021), polímeros sintéticos (álcool polivinílico) (FAN *et al.* 2005), materiais poliméricos naturais (gelatina, quitosana) (MIKOS *et al.* 1994; DONG *et al.* 2006), têm sido usados para melhorar as propriedades mecânicas de nanocompósitos poliméricos. Em comparação com os polímeros puros, a resistência à tração e o módulo de tração tendem a ser significativamente aprimorados após a adição de nanocargas (MÜLLER *et al.*, 2017; CHANG *et al.*, 2017).

A literatura reporta diversos estudos envolvendo a formação de nanocompósitos com matrizes de alginato visando não somente o reforço mecânico, mas outras funcionalidades. Por exemplo, nanocompósitos com nanoargila foram estudados para liberação controlada de fármaco (ZHANG *et al.*, 2020c). Nanohidroxiapatita e grafeno foram aplicados em matrizes de alginato para reduzir a taxa de degradação em aplicações de regeneração óssea (PUROHIT *et al.*, 2020).

Como este estudo tem o foco em filamentos, no próximo subitem é apresentada uma revisão da literatura sobre filamentos à base alginato, com destaque para os filamentos nanocompósitos.

## 2.9 FIBRAS/ FILAMENTOS NANOCOMPÓSITOS DE ALGINATO

Fibras de alginato são fibras de base biológica produzidas principalmente pela técnica de fiação a úmido, onde a solução aquosa de alginato de sódio é reticulada em um

banho de coagulação contendo cloreto de cálcio ou outro agente reticulante através de uma seringa ou feira (LIU *et al.*, 2019).

As fibras de alginato são particularmente úteis como matérias-primas para a produção de materiais curativos altamente absorventes. Nos campos biomédicos, podem ser aplicados como fios de sutura e curativos para tratar lesões devido à sua boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e higroscopicidade. No entanto, a baixa resistência mecânica tende a restringir a aplicação de fibras de alginato.

Entre as diversas nanocargas que podem ser utilizadas para a formação de filamentos nanocompósitos, os nanocristais de celulose (NCCs) são atraentes porque são sustentáveis e exibem boas propriedades mecânicas. Na última década, diferentes compósitos de polímero/NCCs foram investigados (SAMIR *et al.*, 2004; WU *et al.*, 2015).

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas das fibras de alginato, PARK *et al.* (2021), produziram filamentos reforçados com nanofibrilas de celulose (NFCs). As suspensões foram fiadas pela técnica de fiação a úmido em um banho de coagulação contendo cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>). Os filamentos compósitos obtidos estavam na faixa de 40,2 a 73,7 µm de diâmetros médios, variando de acordo com a concentração (de 5 a 30 %) de NFC e a taxa de coleta. A resistência à tração e o módulo de elasticidade obtiveram melhores resultados com a concentração de 10 % de CNF, já a concentração de 30 % de CNF prejudicou as propriedades de tração. Melhores propriedades de resistência à tração foram alcançadas com o aumento na taxa de fiação.

Estudos comparativos indicam que em um teor mais baixo do que 3,0 % de NCC, podem efetivamente melhorar o desempenho mecânico da fibra de alginato de cálcio. Ma *et al.* (2017) obtiveram fibras compósitas de alginato com NCC com uma resistência à tração 40% maior do que a fibra de alginato puro. A resistência máxima à tração do alginato com 0,92 cN/dtex e para as fibras compósitas com NCCs de 1,32 cN/dtex. A melhora no desempenho mecânico das fibras compósitas está intimamente relacionada com o arranjo dos rígidos nanocristais dentro da matriz de alginato de cálcio e a interação entre eles. Os nanocristais à base de celulose interagem com as moléculas de alginato de cálcio através de ligações de hidrogênio na fibra compósita, que desempenham um papel de ponte entre as macromoléculas de alginato, restringindo o deslizamento de macromoléculas de alginato e promovendo um melhor desempenho mecânico da fibra. A tendência de mudança do alongamento e da força de ruptura é semelhante ao comportamento da resistência à tração. Apresentando resultados de alongamento de ruptura aumentado em 208 % e a força de ruptura

aumentada 523 % (49,3 cN mm). Outra característica importante é o aumento da absorção de água nas fibras de alginato de cálcio. Nas fibras de alginato puro, a absorção de água das fibras é de 737 %, já as fibras compósitas obtidas apresentaram uma absorção de 1333 % com a concentração de 1,0 % em peso de NCC, representando um aumento de mais de 80 %. Entretanto, os resultados revelam que, a resistência à tração e a absorção de água das fibras de alginato modificadas por NCC diminuem com o aumento da concentração dos nanocristais. Com o aumento adicional da concentração dos nanocristais, a distância entre os nanocristais é menor, tornando-se mais próxima de uma medida em que os nanocristais começam a se sobrepor. Com isso, as interações entre os nanocristais e as moléculas de alginato de cálcio são enfraquecidas. Como resultado, o desempenho mecânico da fibra compósita começa a diminuir. Com isso, comprovou-se que o desempenho mecânico e a absorção de água de fibra de alginato de cálcio pode ser melhorada com sucesso por meio da incorporação de uma pequena quantidade de nanocristais à base de celulose.

Wang *et al.* (2022) obtiveram melhoria nas propriedades de resistência mecânica das fibras de alginato compósitas com poli (etileno glicol) e nanocristais de celulose enxertados (CNC-g-PEG). As fibras compósitas foram preparadas a partir da fiação a úmido da solução CNC-g-PEG/alginato de sódio. Tanto a resistência à tração quanto o alongamento a ruptura das fibras compostas de alginato foram significativamente maiores do que as fibras de alginato puro. Como resultado do reforço CNC-g-PEG, a resistência à tração máxima das fibras compósitas foi aumentada em 56,3% e o alongamento a ruptura teve um aumento de 81,6%. A alta cristalinidade e boa adesão de interface (ligação de hidrogênio) das fibras compósitas de alginato contribuíram para a melhoria da resistência à tração. Além disso, as nanopartículas NCCs dispersas na matriz de alginato podem servir como centros de concentração de tensão.

Em outro estudo, Liu *et al.* (2019) prepararam fibras de alginato de sódio com nanocelulose obtida de celulose microcristalina, utilizando o método de fiação a úmido através de um banho de coagulação contendo  $\text{CaCl}_2$ , tendo o objetivo de melhorar a resistência mecânica. A incorporação de nanocristais de celulose melhorou significativamente a resistência das fibras de alginato, sendo que com a concentração de até 2 % em peso de NCC, a resistência à tração aumentou de 1,54 para 2,05 cN/dtex. O alongamento na ruptura das fibras de alginato expandiu de 8,29% para 15,05%. Os autores atribuíram as melhores propriedades às fortes interações entre os NCCs e a matriz.

Desta forma, é possível constatar que a adição de NCCs em fibras de alginato apresentam melhor desempenho nas propriedades mecânicas, como a resistência à tração e alongamento. A revisão da literatura também permitiu constatar que há uma adição limite, sendo que o aumento da concentração de nanocelulose nos polímeros invariavelmente leva a menores resistências mecânicas (LUO *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2019).

No Quadro 1 estão sumarizadas as condições de concentração de alginato, banho de coagulação e nanocelulose utilizada em alguns trabalhos.

Quadro 1: Parâmetros e resultados de tenacidade/ tensão de ruptura (TR) obtidos em filamentos de alginato com nanocelulose

Nanocelulose	Alginato	Coagulação	Resultados	Referência
NCCs de celulose microcristalina - 0,5 a 16 %	5% (m/v)	CaCl <sub>2</sub> a 5% (m/v)	0% NCC - 1,54 cN/dtex 2% NCC - 2,05 cN/dtex	Liu <i>et al.</i> (2019)
NCC de papel kraft e NCC modificada por TEMPO - 0 a 8%	Não especificado	CaCl <sub>2</sub> a 5% (m/v) no 1º banho e 3% (m/v) no 2º banho	0% NCC - 0,92 cN/dtex 2% NCC - 1,32 cN/dtex	Ma <i>et al.</i> (2017)
NCC de celulose microcristalina e linter de algodão com e sem modificação TEMPO 0 a 25%	4% (m/v)	CaCl <sub>2</sub> a 5% (m/v)	0% NCC - 1,12 cN/dtex 5% NCC - 1,64 cN/dtex NCC do algodão e com modificação TEMPO foi melhor do que a celulose microcristalina.	Shen <i>et al.</i> (2017)
CNF - proporções AÇG:NFC 97:3, 95:5 e 90:10	3% (m/m)	CaCl <sub>2</sub> a 2% (m/v)	10-30 MPa. O maior valor foi observado na menor proporção de CNF.	Park <i>et al.</i> (2021)

## 2.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As pesquisas com a nanocelulose têm demonstrado que este nanomaterial possui propriedades muito atrativas relacionadas à rigidez, cristalinidade, baixa densidade, biocompatibilidade e possibilidade de funcionalização. Além das propriedades diferenciadas,



um dos aspectos mais atrativos é a possibilidade da utilização de diferentes fontes, incluindo resíduos, para a obtenção deste material de alto valor agregado.

Por ser constituído majoritariamente de celulose, o algodão representa uma excelente alternativa para ser utilizado como matéria-prima. A literatura indica que a hidrólise ácida do algodão resulta em maiores rendimentos de reação do que outras matérias-primas celulósicas. Resíduos têxteis de algodão pré-consumo, tanto alvejados como tintos, são abundantes na região do Vale do Itajaí e podem ser utilizados para a obtenção de nanocristais de celulose. A coloração do material têxtil utilizado como matéria-prima tende a permanecer no nanocristal de celulose. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que tenham avaliado as propriedades dos nanocristais alvejados e tingidos bem como com a posterior produção de filamentos de celulose regenerada.

O levantamento do estado da arte acerca dos filamentos de alginato permitiu constatar que a adição de NCCs influencia positivamente as propriedades mecânicas, como a resistência à tração e alongamento. No entanto, verifica-se que há uma adição limite, sendo que o aumento da concentração de nanocelulose pode influenciar a menores resistências mecânicas nos filamentos.

Não foram encontrados estudos que tenham utilizado NCCs provenientes de resíduo têxtil de algodão para o reforço mecânico de filamentos de alginato. Também não foram encontrados estudos que tenham obtido filamentos intrinsecamente coloridos a partir do uso de NCCs de resíduo tingido, demonstrando a originalidade da pesquisa.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Como matéria-prima para obtenção da nanocelulose, foi utilizado resíduo de algodão (alvejado e tingido) proveniente do processo de navalhagem, cedidos pela empresa Brandili, situada em Apiúna - SC.

Para a hidrólise ácida, foram utilizados ácido sulfúrico P.A (Synth) e membrana de diálise de acetato de celulose. O polímero utilizado foi o alginato de sódio de média viscosidade da marca Sigma-Aldrich (EUA). O agente reticulante utilizado no banho de coagulação foi o cloreto de cálcio de grau analítico.

#### 3.2 PREPARO DA NANOCELULOSE

A nanocelulose foi obtida por meio de uma reação de hidrólise ácida baseada no procedimento descrito por Teixeira *et al.* (2010) com algumas alterações. Inicialmente, 1 g de algodão (alvejado ou tingido) foi inserido em 20 mL de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (60 % m/m) pré-aquecida a 45°C e sob agitação constante por 45 minutos em agitador magnético com controle de temperatura (Tecnal, modelo TE0853-1). A fim de interromper a reação, a solução foi disposta em um banho de gelo e adicionou-se 20 mL de água destilada gelada. A suspensão foi então centrifugada em um ciclo de 4 vezes a 4500 rpm por 15 minutos utilizando a centrífuga Lab1000 (LM-DM-0412). Entre as etapas, foi removido o sobrenadante da solução e substituído por água destilada gelada. O ácido residual ainda presente na suspensão foi removido por meio de uma diálise em água, utilizando membrana de celulose até se atingir um pH entre 6 e 7. Por fim, a solução foi colocada em um banho de ultrassom (Best, BST200) por 10 minutos e armazenada sob refrigeração.

#### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA NANOCELULOSE

##### 3.3.1 Rendimento da hidrólise

Para determinação do rendimento da reação, a suspensão resultante de cada reação de hidrólise, ou seja, utilizando 1 g de algodão, foi seca em temperatura ambiente e, após a evaporação da água, foi mantida em dessecador com sílica até que não houvesse variação de massa. Foram realizadas três determinações para cada condição de hidrólise.

O rendimento foi calculado pela razão entre a massa de NCC ( $Mf$ ) e a massa fibra de algodão utilizado antes da hidrólise ácida ( $Mi$ ) conforme a Eq. (1):

$$Rendimento = \frac{Mf}{Mi} \times 100 \quad (1)$$

### 3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A cristalinidade das fibras de algodão e seus respectivos nanocristais de celulose foram analisados em difratômetro de raio-X (Rigaku MiniFlex600), utilizando radiação  $Cu-K\alpha$  a 45 kV e 40 mA. O espalhamento da radiação foi detectado na faixa de  $2\theta = 5-50^\circ$  com uma taxa de varredura de  $0,1^\circ/\text{min}$ . O índice de cristalinidade em termos de porcentagem foi calculado pela Eq. (2) (Teixeira *et al.* 2010):

$$Ic = \left( \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde  $I_{200}$  é a maior intensidade de cristalinidade no plano de difração localizado em  $22,7^\circ$  e  $I_{am}$  está associado à fração amorfa da celulose, localizado a  $18^\circ$ .

Estas análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC.

### 3.3.3 Potencial Zeta

A estabilidade das amostras foi avaliada em triplicata pela análise do potencial zeta das suspensões, utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). Para isso, foi utilizada uma suspensão da nanocelulose diluída em água destilada na proporção de 1:100 e inserida em cubeta de vidro. Os parâmetros para a análise foram índice de refração do material disperso no valor de 1,47 e o índice de absorção no valor de 0 (ZHOU *et al.*, 2012). Essas análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC.

### 3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento de perda de massa das amostras em função da temperatura foi avaliado por termogravimetria (TGA). Fibras de algodão e NCCs foram analisados entre  $25^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio de 100

mL/min, usando aproximadamente 10 mg de amostra. Esta análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos e Polimerização (LCP) da UFSC.

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão das suspensões obtidas foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, no equipamento JEOL JEM-1011 com tensão de aceleração de 80 kV e ampliações de 50 a 200 nm. Para o preparo das amostras, as suspensões foram diluídas em água deionizada (1:80) e então depositou-se uma gota da diluição em um grid de cobre coberto por filme de carbono, o qual foi seco em temperatura ambiente por 1 dia antes da realização do experimento. O contraste das amostras foi realizado com acetato de uranila a 5%. A determinação das dimensões dos nanocristais foi por meio da utilização desta micrografia no software ImageJ.

## 3.4 PRODUÇÃO DOS FILAMENTOS

A fiação a úmido de alginato de sódio com a nanocelulose em suspensão foi realizada com base no método descrito em Liu *et al.* (2019) com algumas adaptações. Em um béquer, foi preparada a solução de alginato de sódio na concentração de 2 % (m/v) em água deionizada. A solução foi então agitada com o auxílio do agitador magnético New Lab modelo NL-01-01-A, até atingir completa dissolução. As suspensões de NCC de algodão alvejado e tingido foram adicionadas na solução de alginato nas concentrações de 1, 3, 5, 10 e 20 % (m/m) sobre a massa de alginato, mantendo a concentração de alginato na solução final em 2 % (m/v). Em seguida, foi preparada a solução do banho de coagulação, que consistiu na dissolução de 10 % (m/v) do cloreto de cálcio em água deionizada. Utilizando uma bomba infusora Fresenius Kabi modelo Injectomat Agilia (Alemanha) e uma seringa de 60 mL, a solução foi extrusada a uma vazão constante de 80 mL/h para o banho de coagulação. Os filamentos reticulados no banho foram enrolados manualmente em um cilindro vazado sendo, em seguida, transferidos para um segundo banho para lavagem com água destilada para remoção do excedente de cloreto de cálcio que possa ter permanecido na superfície do filamento. Posteriormente, os filamentos foram estendidos com o auxílio de suportes universais, onde permaneceram em temperatura ambiente por 24 horas até completa secagem.

A produção dos filamentos foi realizada no Laboratório Integrado Têxtil (LINTEX) da UFSC. Na Figura 10 é apresentado o sistema para obtenção dos filamentos.

Figura 10 – Sistema para obtenção dos filamentos



Fonte: Autor (2022)

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILAMENTOS

#### 3.5.1 Diâmetro e massa linear

O diâmetro dos filamentos foi medido com um micrômetro digital (Digimes) em 5 locais diferentes ao longo do comprimento. A massa linear, também chamada de título é expressa em Tex, foi determinada seguindo a Equação (3), onde K é a constante de titulação (unidade Tex, K é igual a 1000), M é a massa, C é o comprimento e T é o título.

$$K \times M = C \times T \quad (3)$$

#### 3.5.2 Ensaios mecânicos

Ensaios mecânicos de resistência à tração foram realizados utilizando o texturômetro TA.HD Plus da marca Stable Micro Systems (Reino Unido), em conjunto com uma célula de carga de 500 N a uma velocidade de 120 mm/min, seguindo uma adaptação da Norma NBR13904:2003 realizada por Gao (2021). Foram utilizadas 10 amostras de 15 cm de comprimento dos filamentos de diferentes concentrações de NCC para a resistência a tração e 5 amostras de 15 cm de comprimento dos filamentos de diferentes concentrações de NCC para a força de nó. Foram determinados resistência a ruptura e alongamento dos filamentos. Esse ensaio foi realizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC

#### 3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas da superfície e da seção transversal dos filamentos resultantes do NCC alvejado e tingido foram avaliadas por microscopia eletrônica de

varredura (MEV). Previamente à análise, as amostras foram fixadas com fita de carbono nos suportes metálicos (*stubs*) e recobertas por uma fina camada de ouro para obterem a condutividade necessária. Esta análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

#### 3.5.4 Absorção de fluidos

O ensaio de absorção foi realizado seguindo o método descrito por Bueno e Moraes (2011), com algumas alterações. Os filamentos inicialmente secos foram cortados em comprimentos de 5 cm, pesados, sendo posteriormente inseridos em tubos Falcon contendo 10 mL de água deionizada por até 14 dias. O ensaio foi realizado em triplicata para cada tipo de filamento.

Após o período pré-determinado, os filamentos foram retirados dos tubos e levemente pressionados entre duas folhas de papel filtro, para remoção de água existente, e então foram pesados. A absorção dos filamentos é descrita pela Equação (4), onde  $Ab$  é absorção,  $m_u$  é a massa úmida e  $m_s$  é a massa seca dos filamentos.

$$Ab = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (4)$$

#### 3.5.5 Perda de massa em fluidos

Os filamentos, com as mesmas condições descritas no item anterior, após permanecerem por 14 dias em contato em água, foram secos em estufa a 100 °C até massa constante e então pesados. A perda de massa foi então calculada descrita pela Equação (5), onde  $PM$  é perda de massa,  $m_i$  é a massa inicial do filamento e  $m_f$  é a massa final, após o período de contato em água.

$$PM = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

### 3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos dados foi realizada por meio de análises de variância (ANOVA) e do teste de Tukey, o qual é utilizado para determinar as diferenças significativas das médias, a um nível de probabilidade de 5% ( $p < 0,05$ ). Utilizando o programa computacional SAS System (SAS Institute Inc., EUA).

## 4 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados, inicialmente, os resultados obtidos para a obtenção e caracterização dos nanocristais de celulose a partir dos resíduos de algodão alvejado e tingido. Em seguida, são apresentados os resultados relacionados aos filamentos nanocompósitos de alginato com nanocristais de celulose.

### 4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

A parte inicial do desenvolvimento da pesquisa consistiu na obtenção de NCCs por meio da hidrólise com ácido sulfúrico de resíduo de algodão alvejado e tingido com corante vermelho. A reação de hidrólise foi realizada utilizando solução aquosa de ácido sulfúrico a 60 % (m/m), temperatura de 45 °C e tempo de reação de 45 minutos. Estas condições foram estabelecidas por meio de ensaios preliminares e estudos anteriores. Em relação à concentração de ácido, em um levantamento com mais de 50 estudos envolvendo a obtenção de nanocelulose de diversas fontes, Leong *et al.* (2022) verificaram que a faixa de concentração de ácido sulfúrico para a hidrólise é estreita, variando de 60 % a 64 % (m/m). Os autores concluíram que as melhores condições de hidrólise ocorrem para concentrações de ácido de 60–62 % (m/m), temperatura entre 40–43°C e tempos de reação entre 40–60 minutos.

Maciel *et al.* (2019) avaliaram as concentrações de ácido sulfúrico de 60 e 64 % e verificaram que o rendimento da hidrólise de resíduos têxteis foi de 83 % para a concentração mais baixa e de 62 % para a concentração mais alta. Portanto, com base na literatura e no fato do grupo de pesquisa já apresentar resultados para a obtenção de NCC com concentrações de 64 % (m/m), optou-se pela avaliação da faixa mais baixa de concentração de ácido sulfúrico, 60 %.

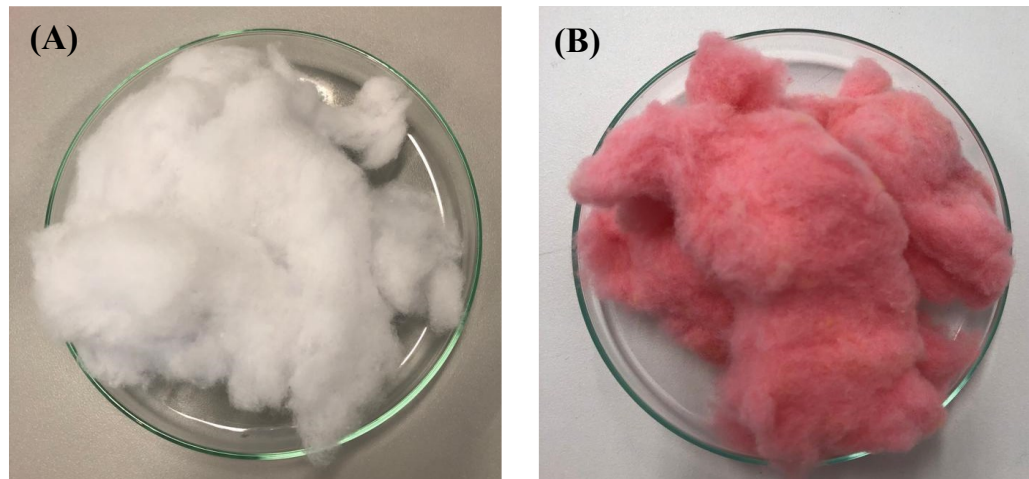
Em relação à temperatura, os ensaios preliminares indicaram que este é um fator importante, porém de difícil controle. Temperaturas superiores a 40 °C são desejadas para a hidrólise, mas temperaturas acima de 50 °C já tendem a degradar a suspensão. Dessa forma, neste estudo foi utilizada a temperatura de 45 °C com uma variação de  $\pm 3^\circ\text{C}$  pela dificuldade do controle deste parâmetro nas condições experimentais disponíveis.

Neste estudo, foram avaliados em ensaios preliminares, tempos de reação de 30, 45, 60 e 90 minutos. Não foram observadas diferenças de rendimento e de morfologia dos nanomateriais obtidos, de forma que o tempo de 45 minutos foi selecionado. De acordo com

Leong *et al.* (2022), o tempo de reação é o fator que tem menor impacto nas propriedades no NCC formado pela hidrólise.

Na Figura 11 são apresentadas as imagens das amostras de algodão alvejado (A) e tingido (B) utilizadas como matéria-prima para a obtenção do NCC.

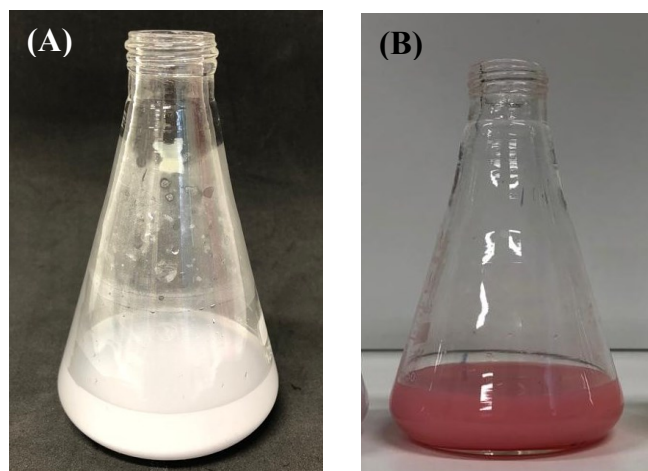
Figura 11 – Imagens de amostras de resíduo de algodão alvejado (A) e tingido (B).



Fonte: Autor (2020)

O aspecto das suspensões de nanocelulose formadas pela hidrólise ácida das fibras de algodão é apresentado na Figura 12. As suspensões mantiveram a cor da fibra das amostras e o aspecto leitoso turvo da suspensão (A) é tipicamente visto em suspensões de nanocristais de celulose (WANG *et al.*, 2017).

Figura 12 – Imagens das suspensões de nanocelulose formadas pela hidrólise ácida das fibras de algodão alvejado (A) e tingido (B).

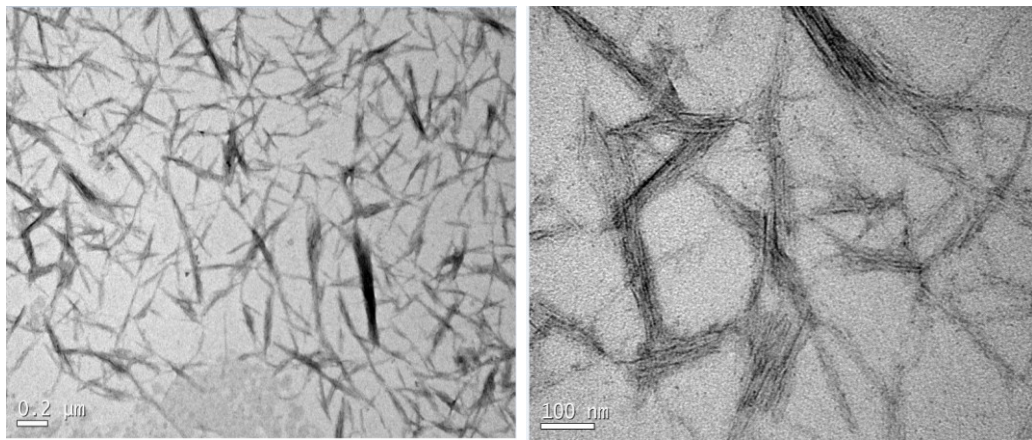




Fonte: Autor (2020)

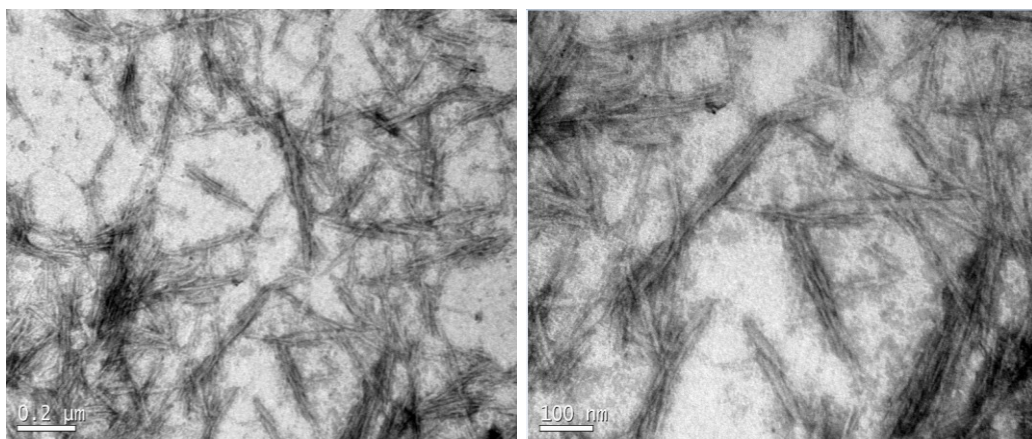
Nas Figuras 13 e 14 são apresentadas as micrografias de NCC resultantes da hidrólise do algodão alvejado e tingido, respectivamente. A imagem de maior ampliação (100 nm) indica que os materiais obtidos possuem uma dimensão nanométrica e que os cristais da hidrólise do algodão tingido são menos agregados do que os do algodão alvejado. É notável também que a nanocelulose obtida ficou em formato de bastões (*whiskers*) que, segundo a literatura, é a forma mais comum dos nanocristais de celulose (MOON *et al*, 2011).

Figura 13 – Imagens de MET para o NCC de algodão alvejado.



Fonte: Autor (2020)

Figura 14 – Imagens de MET para o NCC de algodão tingido



Fonte: Autor (2020)

Por meio das micrografias e com o auxílio do software de análise de imagens ImageJ, as dimensões médias foram obtidas analisando 250 nanocristais, as dimensões médias

são apresentadas na Tabela 3. Nesta Tabela também são apresentados os resultados de rendimento da reação e do potencial Zeta das diferentes amostras de NCC.

Tabela 3 – Resultados das dimensões, rendimento de reação e potencial zeta dos NCCs.

NCC	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Rendimento (%)	Potencial Zeta (mV)
Alvejado	15,60 ± 3,99	151,52 ± 38,55	82,8 ± 1,2	-27,47 ± 2,28
Tingido	8,17 ± 2,72	73,07 ± 19,96	86,2 ± 1,0	-27,73 ± 0,40

As dimensões obtidas para os nanomateriais alvejado e tingido estão na faixa do comumente observado para NCCs de diversas fontes. Wang *et al.* (2017), por exemplo, obtiveram NCCs a partir de resíduos de algodão pós-consumo e de algodão hidrófilo por meio de hidrólise de ácido mista com ácido clorídrico e obtiveram comprimentos entre 28–470 nm e diâmetros entre 2–35 nm. Teixeira *et al.* (2010) caracterizaram NCCs de algodão branco (comercial) e naturalmente colorido (por modificação genética) e observaram comprimentos na faixa de 130–180 nm e diâmetros na faixa de 17–24 nm.

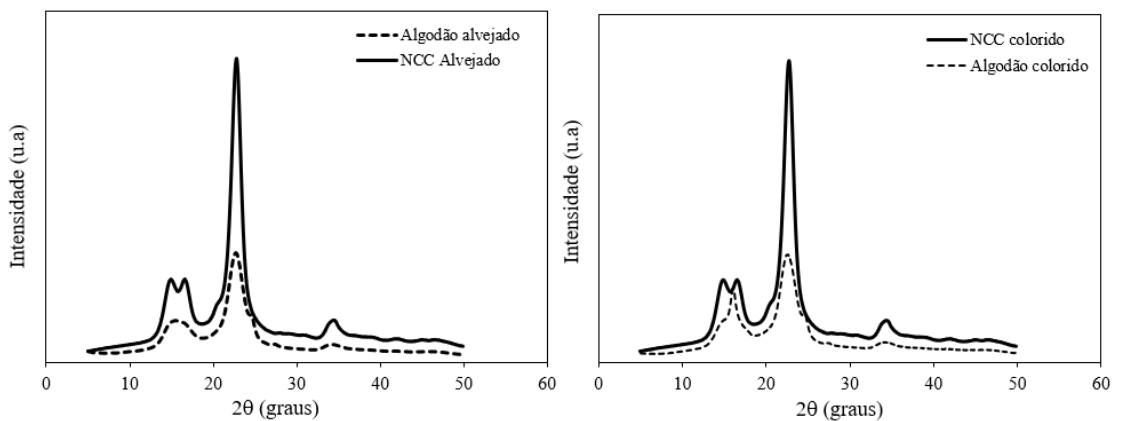
Os resultados obtidos de rendimento neste trabalho das amostras de algodão alvejado e tingido são de 82,83 % e 86,22 % respectivamente. Estes resultados são superiores aos observados por Wang *et al.* (2017). Esses autores extraíram o NCC de um tecido de algodão por hidrólise ácida e obtiveram rendimentos de 46,7 % e 52,4 %, respectivamente. Teixeira *et al.* (2010) realizaram a extração por hidrólise ácida de fibras de algodão brancas e de coloração natural (por modificação genética) e obtiveram rendimentos de 65 % e 52 %, respectivamente. Já Thambiraj e Shankaran (2017) isolaram o NCC por hidrólise ácida e alcalina de resíduos industriais de algodão e obtiveram rendimento de 91 %, semelhante aos obtidos neste estudo. Os resultados de rendimento são promissores e podem ser atribuídos à alta disponibilidade de celulose nas fibras do algodão, uma vez que as ceras e pectinas do algodão são previamente removidas para o processamento industrial, facilitando o ataque do ácido.

A carga superficial da partícula é um importante parâmetro que afeta a estabilidade da suspensão, sendo o potencial zeta a medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática das cargas entre partículas. Os resultados do potencial zeta, medidos após cerca de 30 dias da reação de hidrólise, estão apresentados na Tabela 3 e indicam que as suspensões apresentam boa estabilidade, o que é atribuído aos valores absolutos (em módulo) acima de 25

mV (MORAIS *et al.*, 2013). Os valores do potencial zeta para as duas amostras foram semelhantes. A estabilidade da suspensão de NCC pode ser alcançada por causa dos grupos sulfato que foram introduzidos nas cadeias de celulose pela hidrólise com ácido sulfúrico e criam uma repulsão eletrostática entre as superfícies de celulose (WANG *et al.*, 2017).

A estrutura cristalina do algodão tingido e NCCs resultantes foram analisados por meio de DRX e os padrões são mostrados na Figura 15. As amostras de algodão e NCC exibiram picos de difração semelhantes em torno de  $14,7^\circ$ ,  $16,7^\circ$ ,  $22,6^\circ$  e  $34^\circ$ , correspondendo aos planos cristalográficos típicos da celulose tipo I (THAMBIRAJ; SHANKARAN, 2017; MOHAMED *et al.*, 2021). Os picos de difração semelhantes para fibras de algodão e NCC indicam que a hidrólise ácida e a presença de corante não afetam a estrutura cristalina da celulose. O pico de difração em  $22,6^\circ$  é largo e redondo no resíduo de algodão e se torna mais nítido e estreito nas amostras NCC, indicando cristais maiores e/ou mais perfeitos nos NCCs do que na celulose original (CHEN *et al.*, 2012). O pico para o plano em  $14,7^\circ$  tornou-se mais separado do plano de  $16,7^\circ$  para as amostras NCC, conforme observado por Thambiraj e Shankaran (2017).

Figura 15 – Gráfico de difração de raios-X.



Fonte: Autor (2021)

A razão entre as regiões cristalinas e amorfas determina o índice de cristalinidade ( $I_c$ ) da celulose, que juntamente com a orientação dos domínios cristalinos e amorfos nas fibras determinam as propriedades mecânicas das fibras celulósicas. A medição do  $I_c$  é importante, porque está relacionado à tenacidade das fibras.

As técnicas geralmente utilizadas para medir o  $I_c$  são o DRX, a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. No entanto, pela simplicidade e por estar bem estabelecido, a maioria das pesquisas utiliza DRX nas análises para a determinação do  $I_c$  por meio do método semi-empírico de Segal *et al.* (1959). Os índices de cristalinidade obtidos foram calculados pela equação de Segal (Eq. 2) e são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Índice de cristalinidade dos resíduos de algodão e respectivos NCCs.

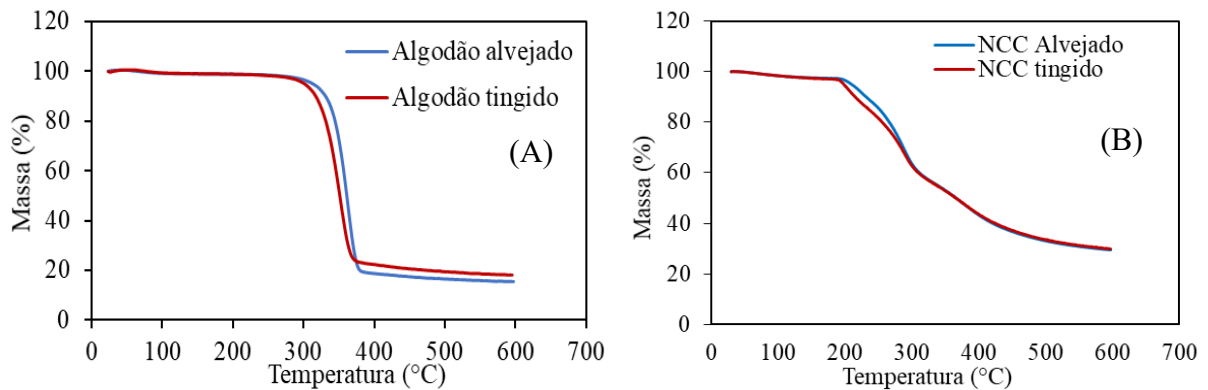
Amostra	Índice de cristalinidade
Algodão alvejado	62%
Algodão tingido	76%
NCC alvejado	87%
NCC tingido	87%

O índice de cristalinidade dos NCCs isolados de algodão alvejado e tingido foi notavelmente melhorado em comparação com os resíduos de fibras de algodão. Esse aumento pode ser atribuído à hidrólise ácida, na qual o ácido sulfúrico penetra na região amorfa das fibras de celulose, liberando os cristalitos individuais (MOHAMED *et al.*, 2021). Os resultados obtidos são semelhantes aos de Huang *et al.* (2020), que observaram aumento do índice percentual de cristalinidade em nanocristais de celulose isolados (89,88%) em relação aos resíduos têxteis (73,42%).

Os resultados também indicam que a cristalinidade do algodão tingido é maior do que do algodão alvejado. Logo, o ganho em cristalinidade é maior para o NCC resultante do algodão tingido.

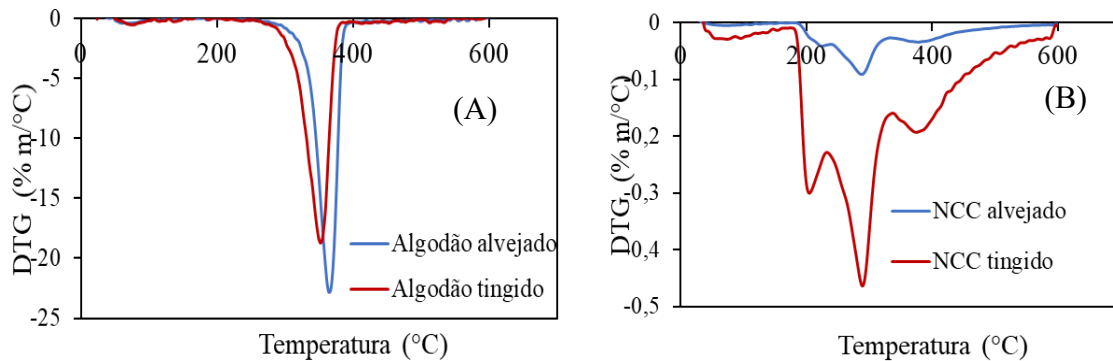
O comportamento térmico do algodão (alvejado e tingido) e dos NCCs (alvejado e tingido) foi analisado por termogravimetria e os resultados das curvas termogravimétricas (TG) e das curvas derivadas da perda de massa (DTG) estão apresentados nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

Figura 16 – Curvas TG do algodão (alvejado e tingido) (A) e NCC (alvejado e tingido) (B)



Fonte: Autor (2023)

Figura 17 – Curvas DTG do algodão (A) e NCC (alvejado e tingido) (B)



Fonte: Autor (2023)

A análise das curvas de DTG da Figura 17 indica que o comportamento térmico do algodão alvejado e do algodão tingido são semelhantes com dois eventos principais. O primeiro evento ocorre em temperatura próxima a 100 °C, com perda de massa de 0,81 % para o algodão alvejado e de 0,64 % para o algodão tingido, conforme detalhado na Tabela 5. Esta perda de massa inicial é atribuída à perda de água adsorvida pelos filamentos ou fracamente ligada por ligações de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2020c). O segundo evento, que é o evento térmico principal, teve início em torno de 290 °C e término em torno de 363 °C para ambas as amostras e está relacionado com a despolimerização da celulose (ZHANG *et al.*, 2020c). A temperatura da taxa máxima de perda de massa para este evento, ocorreu a 363°C para o algodão alvejado e 351°C para o algodão tingido. Para ambos, a perda de massa foi de aproximadamente 55 %.

É possível notar que, na temperatura próxima a 100 °C a perda de massa dos NCCs é mais elevada. Tendo uma perda de massa de 1,61 % para os NCCs alvejados e 1,55 % para os NCCs tingidos. As principais temperaturas de degradação dos NCCs são menores quando comparadas as fibras de algodão. Essa redução na temperatura de degradação da nanocelulose é esperada porque a reação de degradação ocorre principalmente nas cadeias de celulose que contêm grupos sulfato, que promovem reações de desidratação que liberam água e catalisam a degradação da celulose. Além disso, a substituição de grupos OH por grupos sulfato reduz a energia de ativação para a degradação da cadeia de celulose (ZHANG *et al.*, 2020c).

A terceira etapa de degradação, que tem a máxima taxa de perda em torno de 379 °C, está relacionada a degradação de cadeias com uma baixa quantidade de grupos ou cadeias de sulfato que não foram substituídos. Assim, as diferenças nos perfis de decomposição térmica de NCCs obtidos a partir de resíduos algodão (alvejado e tingido) podem ser atribuídos aos diferentes níveis de sulfonação.

A 600°C, o resíduo formado pelos NCCs foi significativamente maior quando comparados aos resíduos formados do algodão. Isso se deve a maior presença de cadeias de extremidade livre nos NCCs. Essas cadeias se decompõem em temperaturas mais baixas favorecendo a formação do resíduo (LI; YUE; LIU, 2012).

Tabela 5 – Dados termogravimétricos de perda de massa, temperatura de decomposição e resíduos do algodão e NCC

Evento	Algodão alvejado	Algodão tingido	NCC alvejado	NCC tingido
Perda de massa a 100°C	0,81%	0,64%	1,61%	1,55%
1ª degradação	363°C	351°C	226°C	206°C
Perda massa 1ª degradação	55,76%	50,85%	8,58%	7,24%
2ª degradação	-	-	290°C	287°C
Perda massa 2ª degradação	-	-	31,47%	31,34%
3ª degradação	-	-	378°C	379°C
Perda massa 3ª degradação	-	-	52,31%	52,31%
Resíduo a 600°C	15,47%	18,11%	29,62%	29,93%

## 4.2 OBTENÇÃO DOS FILAMENTOS DE ALGINATO

De acordo com o trabalho de MIRABEDINI *et al.* (2015), para a formação de filamentos de alginato de forma contínua, concentrações de alginato inferiores a 2 % não foram capazes de gerar filamentos via fiação a úmido. De forma análoga, concentrações superiores a 4 % possuem uma alta viscosidade, o que desfavorece o fluxo da solução impedindo a boa formação dos filamentos.

Os parâmetros de fiação foram definidos conforme estudos preliminares de Silva (2022), que analisou diferentes concentrações, tanto na solução de alginato de sódio como na concentração de  $\text{CaCl}_2$  como reticulante no banho de coagulação. Os melhores resultados em relação à formação dos filamentos de alginato foram obtidos utilizando 2 % de concentração de alginato de sódio e 10 % de concentração do agente reticulante. Dada a rápida reticulação do alginato de sódio em contato com o cloreto de cálcio, a taxa de infusão utilizada foi de 80 mL/h.

Nestas determinadas condições, o processo de produção dos filamentos de alginato pelo método de fiação a úmido atingiu bons resultados no que diz respeito à formação do filamento. De forma geral, foi possível obter um processo contínuo, sem a obstrução da passagem do polímero ou rompimento do filamento.

Após a reticulação com os íons cálcio, que ocorreu no banho de coagulação, os filamentos foram tensionados e dispostos para secagem, como mostrado na Figura 18. Logo após a formação, os filamentos tinham aspecto gelatinoso e um diâmetro similar ao do tubo de saída. Este elevado diâmetro inicial se deve à capacidade de absorção de água pelo alginato (GHEORGHITA PUSCASELU *et al.*, 2020). Ao final das 24 h de secagem em temperatura ambiente, o diâmetro era reduzido. Com o volume de 60 mL de solução polimérica utilizada, foram obtidos filamentos com mais de 10 metros de comprimento de forma contínua. Apesar do aspecto gelatinoso, cabe ressaltar que os filamentos já apresentavam firmeza e elevada estabilidade, visto que permaneceram íntegros durante o processo de lavagem com água para remoção do cálcio não reticulado.

Figura 18 – Etapa de tensionamento e secagem dos filamentos



Fonte: Autor (2023)

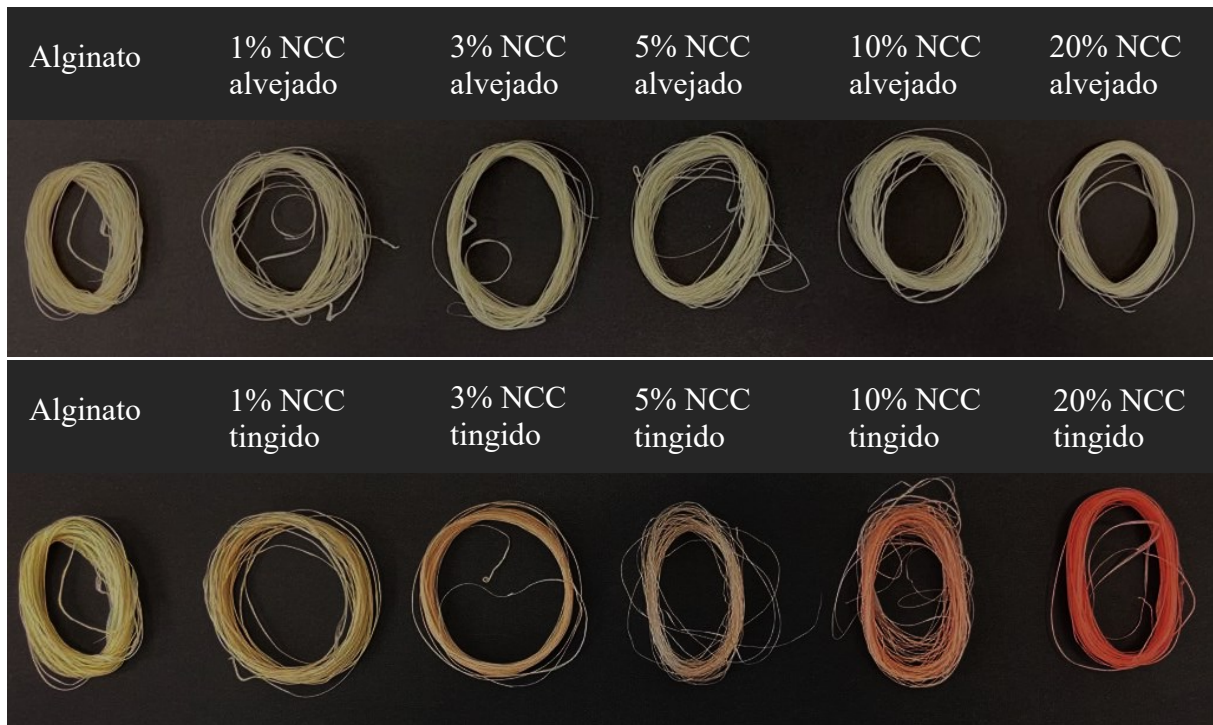
#### 4.3 ASPECTO VISUAL

Os filamentos ficaram, de maneira geral, com boa uniformidade e homogêneos, com poucos pontos de falha ou alteração no diâmetro.

É notável que de acordo com o aumento da concentração de NCC o filamento apresenta variação de cor. O filamento puramente de alginato é opaco e levemente amarelado. Com o aumento da proporção de NCC alvejado na formulação, o filamento ficou gradativamente mais branco. De modo semelhante, os filamentos compósitos com NCC obtido do algodão tingido de vermelho apresentaram gradativamente maior tonalidade vermelha com o aumento de concentração do NCC tingido. As fotografias da Figura 19 mostram o aspecto visual de cada filamento obtido de acordo com a variação do aumento de concentração de NCC alvejado e NCC tingido.



Figura 19 – Aspecto visual dos filamentos



Fonte: Autor (2022)

#### 4.4 DIÂMETRO E MASSA LINEAR

Os valores de diâmetro e massa linear dos filamentos de alginato obtidos pela técnica de fiação a úmido com NCC alvejado e NCC tingido são apresentados na Tabela 6. Os dados indicam que existem variações entre os filamentos, sobretudo para a formulação contendo 5 % de NCC. Essas variações podem ser atribuídas ao processo de coleta dos filamentos do banho de coagulação e ao tensionamento. Tanto a coleta quanto o tensionamento foram realizados de forma manual e evidenciam a importância da automatização do processo para a uniformidade das propriedades.

Na titulação direta, os valores de massa e título são diretamente proporcionais, toda via, o aumento da concentração de NCC na solução não representou uma variação direta na massa linear dos filamentos.

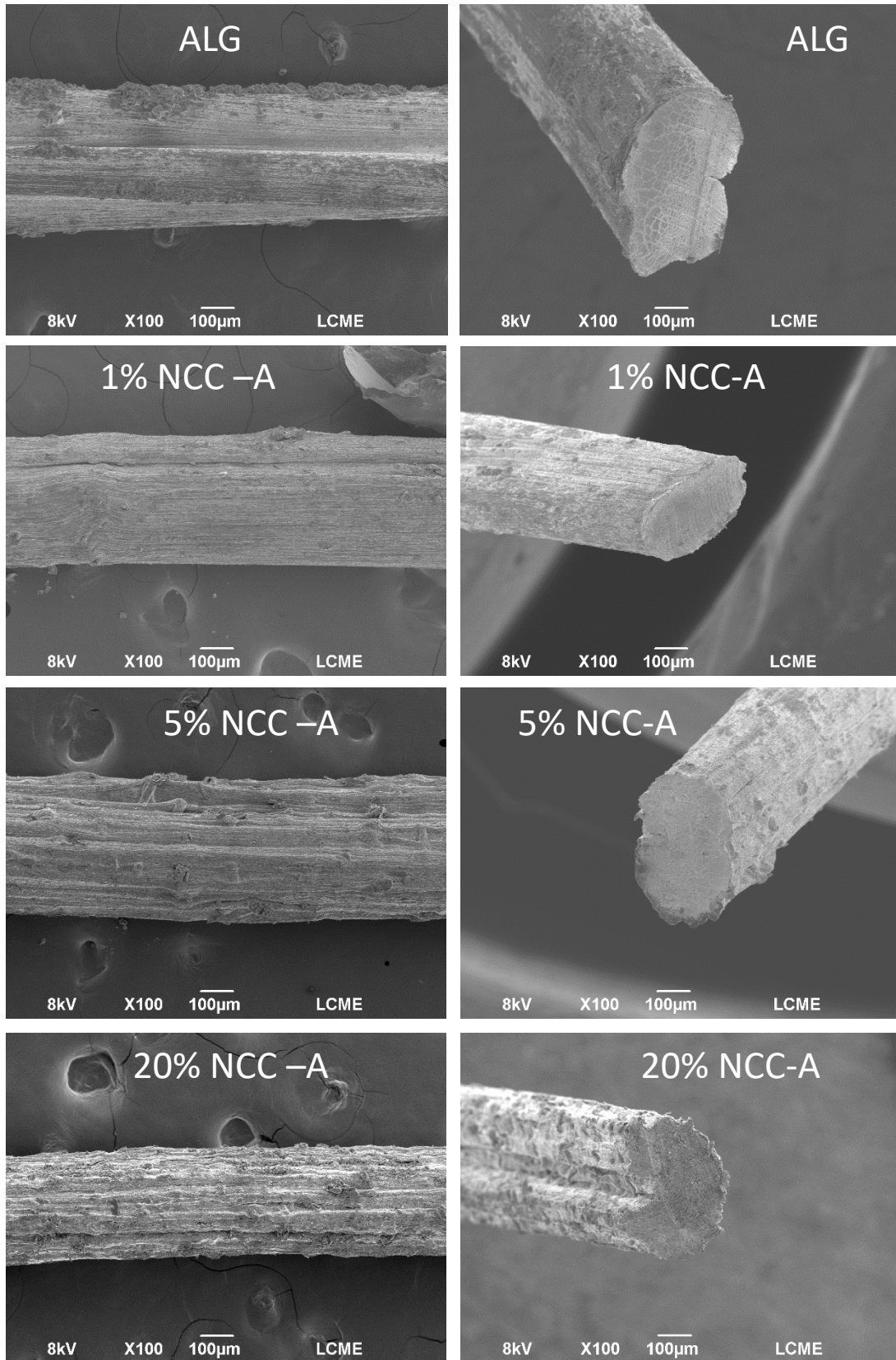
Tabela 6 – Diâmetro ( $\emptyset$ ) e massa linear (g) dos filamentos em Tex nas diferentes concentrações de NCC alvejado e tingido

% NCC	$\emptyset$ (mm)	Massa linear (g)	% NCC	$\emptyset$ (mm)	Massa linear (g)
0	$0,37 \pm 0,03$	$229,23 \pm 9,10$			
1% Alvejado	$0,34 \pm 0,02$	$180,90 \pm 7,38$	1% Tingido	$0,37 \pm 0,01$	$195,95 \pm 5,72$
3% Alvejado	$0,31 \pm 0,02$	$171,03 \pm 7,47$	3% Tingido	$0,32 \pm 0,01$	$172,23 \pm 4,74$
5% Alvejado	$0,30 \pm 0,01$	$189,70 \pm 2,82$	5% Tingido	$0,18 \pm 0,02$	$70,50 \pm 6,88$
10% Alvejado	$0,32 \pm 0,02$	$141,20 \pm 8,03$	10% Tingido	$0,3 \pm 0,01$	$122,28 \pm 6,21$
20% Alvejado	$0,36 \pm 0,02$	$161,98 \pm 8,65$	20% Tingido	$0,3 \pm 0,01$	$170,43 \pm 5,98$

#### 4.5 MORFOLOGIA

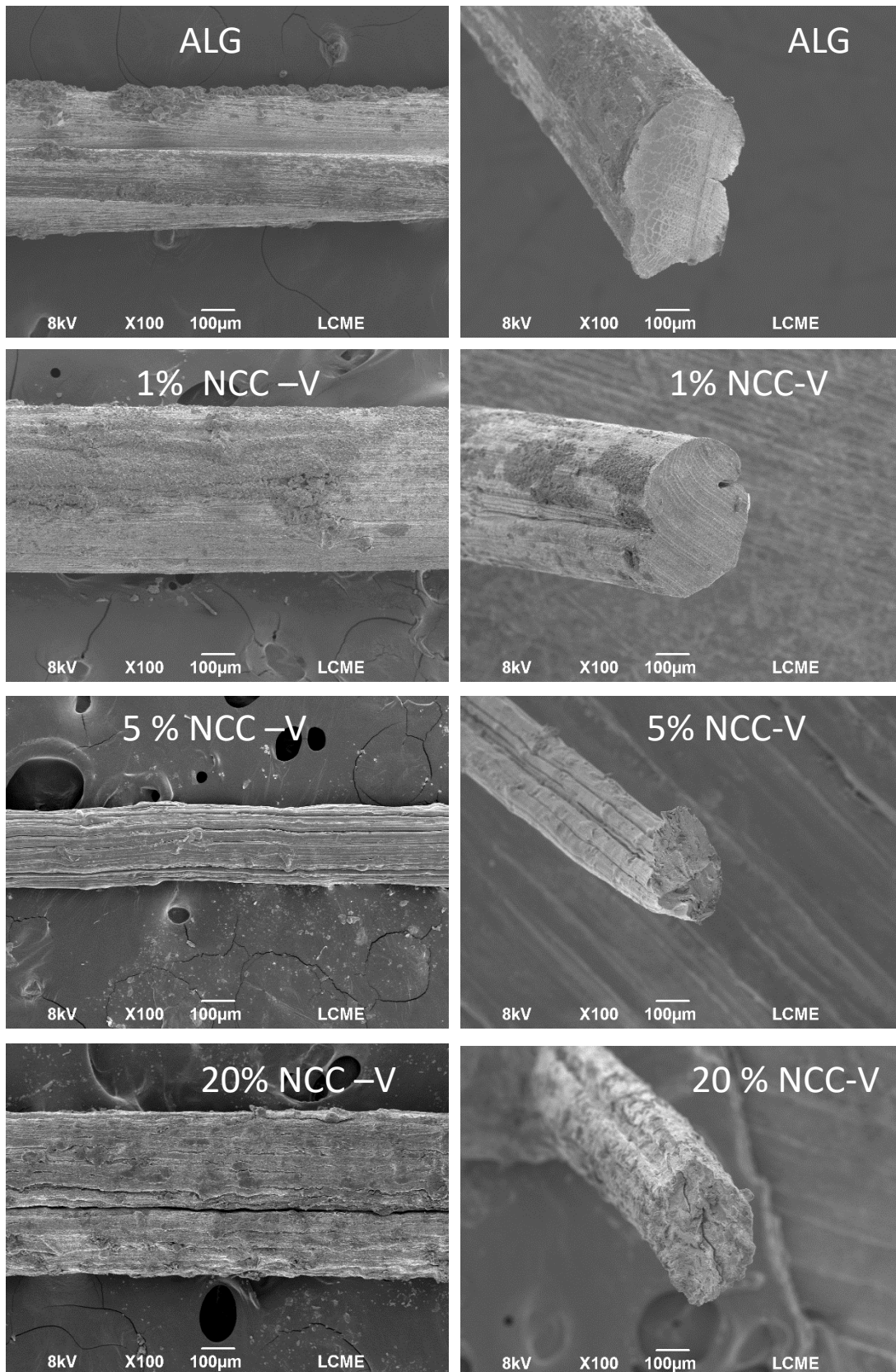
A análise microscópica foi realizada nos filamentos para avaliação da homogeneidade, da distribuição da nanocelulose ao longo do comprimento do filamento, bem como da presença de possíveis falhas ou poros na estrutura. As micrografias da superfície longitudinal e da seção transversal dos filamentos com a nanocelulose alvejada estão apresentadas na Figura 20. Na Figura 21 estão apresentadas as micrografias da superfície longitudinal e da seção transversal do filamento de alginato e dos filamentos com a nanocelulose tingida.

Figura 20 – MEV da superfície longitudinal e da seção transversal dos filamentos com a nanocelulose alvejada ampliadas 100 x



Fonte: Autor (2023)

Figura 21 – MEV da superfície longitudinal e da seção transversal dos filamentos com a nanocelulose tingida ampliadas 100 x



Fonte: Autor (2023)

É possível observar que a distribuição da nanocelulose é uniforme ao longo dos filamentos, o que tende a ser positivo para as propriedades mecânicas.

Comparando os filamentos, é visível que, existe um aumento de irregularidades nos filamentos com o aumento da concentração de nanocelulose. O filamento de alginato apresenta uma superfície uniforme ao longo da fibra. Da mesma forma, essa uniformidade é mantida nos filamentos com 1 % de nanocelulose, tanto no filamento com nanocelulose alvejada, como no filamento de nanocelulose tingida. Já nas concentrações de 5 e 20 %, existe um aumento expressivo de irregularidades na superfície dos filamentos, semelhantes a ranhuras. Esse fenômeno também é observado por Liu *et al.*, (2019) que descreve como sendo listras de fratura na superfície da fibra. E estas aumentam com o aumento da concentração de nanocelulose, indicando uma deformabilidade na matriz com a adição de NCC.

A sessão transversal do filamento de alginato apresenta uma estrutura densa, o que pode ser visto da mesma forma nos filamentos contendo 1 % de nanocelulose. Porém com o aumento de concentração de nanocelulose para 5 %, é possível verificar que o filamento começa a apresentar um pouco de porosidade com a nanocelulose alvejada. E se torna mais evidente com a nanocelulose tingida.

O filamento com 20 % de nanocelulose alvejada apresenta uma estrutura porosa. Já o filamento com 20 % de nanocelulose tingida, apresenta uma falha evidente em sua sessão transversal, isso pode ser atribuído a sobreposição da nanocelulose. A microestrutura menos densa com o aumento do NCC pode ter prejudicado o processo de reticulação durante o banho de coagulação. É possível que a difusão dos íons de cálcio tenha sido dificultada, levando a uma estrutura menos homogênia.

#### 4.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA

O comportamento mecânico dos filamentos, incluindo o filamento de alginato puro e os filamentos compósitos com diferentes concentrações de NCC alvejado e NCC tingido, foi analisado por meio de teste de tração em temperatura ambiente. Na Tabela 7 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas dos filamentos sem nó.

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos podem fornecer informações importantes sobre a estrutura dos filamentos e o potencial de aplicação destes em determinada área. A partir dos dados, é possível notar que a presença de uma pequena concentração de NCC melhorou amplamente a resistência à tração dos filamentos compósitos quando comparados ao filamento de alginato puro. Nos filamentos com apenas 1% de NCC, as

amostras tiveram um aumento na resistência a tensão superior a 100% para o filamento com NCC alvejado e 166% para o filamento com NCC tingido. Os filamentos obtiveram os melhores resultados de resistência à tração quando a concentração foi de 5 % de NCC, tanto para a amostra de NCC alvejado como para o NCC tingido. Contudo, o filamento com a concentração de 5 % de NCC tingido se sobressaiu, a resistência à tração aumentou de 32,41 MPa do filamento de alginato puro para 166,67 MPa, o que representa um aumento de mais de 400%.

Tabela 7 – Tensão de ruptura (TR), tenacidade (TN) e alongamento (A) dos filamentos compósitos (sem nó)

% NCC	TR (MPa)	TN (cN/dtex)	A (%)
0	32,41 ± 2,64 <sup>f</sup>	0,22 ± 0,02 <sup>h</sup>	14,24 ± 4,72 <sup>ab</sup>
1% alvejado	67,90 ± 7,73 <sup>de</sup>	0,59 ± 0,07 <sup>ab</sup>	6,74 ± 1,25 <sup>def</sup>
3% alvejado	91,13 ± 13,97 <sup>bc</sup>	0,43 ± 0,07 <sup>def</sup>	9,56 ± 3,47 <sup>cd</sup>
5% alvejado	100,68 ± 12,52 <sup>b</sup>	0,56 ± 0,08 <sup>bc</sup>	5,07 ± 1,31 <sup>ef</sup>
10% alvejado	79,26 ± 14,89 <sup>bcd</sup>	0,41 ± 0,07 <sup>ef</sup>	4,67 ± 2,33 <sup>ef</sup>
20% alvejado	57,81 ± 9,43 <sup>e</sup>	0,33 ± 0,08 <sup>fg</sup>	4,25 ± 1,67 <sup>f</sup>
1% tingido	86,32 ± 9,64 <sup>bcd</sup>	0,50 ± 0,08 <sup>bcd</sup>	16,62 ± 4,20 <sup>a</sup>
3% tingido	73,21 ± 11,52 <sup>cde</sup>	0,48 ± 0,04 <sup>cde</sup>	7,46 ± 0,71 <sup>cdef</sup>
5% tingido	166,67 ± 30,97 <sup>a</sup>	0,71 ± 0,12 <sup>a</sup>	4,02 ± 1,05 <sup>f</sup>
10% tingido	76,99 ± 14,95 <sup>cde</sup>	0,42 ± 0,09 <sup>def</sup>	8,55 ± 2,45 <sup>cde</sup>
20% tingido	68,13 ± 8,45 <sup>de</sup>	0,30 ± 0,04 <sup>gh</sup>	11,41 ± 2,88 <sup>bc</sup>

\*Média ± desvio padrão. Letras iguais em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

O aumento da resistência pode ser atribuído diretamente ao reforço fornecido pelo NCC disperso e indica que o compósito de alginato/NCC resultou em boa dispersão e fortes interações entre as cargas e matriz. De acordo com Ma *et al.* (2017), a melhora no desempenho mecânico dos filamentos está intimamente relacionada ao arranjo dos NCCs dentro da matriz e a interação entre eles. As interações de hidrogênio entre os NCCs e o

alginate restringem o deslizamento das macromoléculas de alginato, promovendo maior resistência. No entanto, o efeito do reforço também é fortemente dependente da quantidade de carga utilizada. Em concentrações muito baixas, as partículas se distribuem esporadicamente na matriz, reduzindo o número de interações levando a um efeito de reforço pequeno ou insignificante. Por outro lado, o aumento de NCCs atinge um limite em que a distância entre os nanocristais torna-se muito próxima e estes começam a se sobrepor, enfraquecendo as interações e reduzindo a resistência à tração do nanocompósito. Esse efeito foi observado para os filamentos com concentração de 10 e 20 %, em que a tensão de ruptura diminuiu significativamente em comparação com as amostras com 5% de NCC. No entanto, os valores permaneceram superiores ao da amostra sem NCC.

Os melhores resultados observados quando o NCC tingido foi utilizado podem estar relacionados às menores dimensões dos nanocristais que levaram a uma melhor dispersão destes na matriz de alginato.

Quando o comportamento da resistência a tração é analisado pela força sobre a massa linear do filamento (cN/dtex), é possível verificar que o comportamento das tensões segue a mesma tendência. Ao compararmos os resultados obtidos por Shen *et al.* (2017), é possível verificar que os filamentos de alginato obtidos são mais resistentes numa concentração de 4 % de alginato na solução, resultando em uma resistência a tração de 1,12 cN/dtex para os filamentos de alginato puro. Os melhores resultados de resistência a tração obtidos neste trabalho foram igualmente na concentração de 5 % NCC resultando em uma resistência de 1,64 cN/dtex. Isso representa um aumento de 46 % em relação a resistência do filamento de alginato puro.

É descrito na literatura que a resistência à tração e o módulo de elasticidade tendem a melhorar com a adição da nanocelulose. Contudo, o alongamento dos filamentos, de modo geral, diminuiu com a adição da nanocelulose, como observado neste estudo. Este resultado é esperado, pois o aumento das interações, em geral, resulta na redução da mobilidade das cadeias. Esta característica é contrária aos resultados obtidos por Liu *et al.* (2019) em filamentos de alginato com a adição de 2% de nanocelulose, resultando em um aumento de quase 70 % no alongamento.

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de tensão de ruptura e alongamento sobre nó nos filamentos. Este teste foi executado nos monofilamentos com um nó simples utilizando como base o método de referência para determinação da resistência à tração dos fios cirúrgicos de acordo com a ABNT NBR 13904.

Os filamentos apresentaram um desempenho inferior no teste de resistência a tração sobre nó quando comparadas aos testes sem nó, indicando uma menor resistência a tração. Para os filamentos com 5% de NCC, a redução da tensão de ruptura em MPa foi de 63 % e 74% para o NCC alvejado e tingido, respectivamente. O que leva a considerar que a adição da nanocelulose tornou os filamentos mais frágeis e quebradiços.

Tabela 8 – Tensão de ruptura, tenacidade (TN) e alongamento dos filamentos compósitos sobre nó

% NCC	TR (MPa)	TN (cN/dtex)	A (%)
0	28,99 ± 2,89 <sup>c</sup>	0,18 ± 0,02 <sup>cd</sup>	13,51 ± 1,82 <sup>ab</sup>
1% alvejado	61,12 ± 2,38 <sup>a</sup>	0,52 ± 0,04 <sup>b</sup>	8,92 ± 2,44 <sup>bcd</sup>
3% alvejado	39,41 ± 8,31 <sup>bc</sup>	0,20 ± 0,02 <sup>cd</sup>	6,11 ± 0,44 <sup>cd</sup>
5% alvejado	36,41 ± 9,64 <sup>bc</sup>	0,22 ± 0,06 <sup>cd</sup>	4,07 ± 1,56 <sup>d</sup>
10% alvejado	31,61 ± 9,02 <sup>bc</sup>	0,16 ± 0,05 <sup>d</sup>	5,51 ± 1,49 <sup>cd</sup>
20% alvejado	30,42 ± 0,94 <sup>bc</sup>	0,18 ± 0,01 <sup>cd</sup>	6,07 ± 1,34 <sup>cd</sup>
1% tingido	61,81 ± 11,64 <sup>a</sup>	0,63 ± 0,13 <sup>a</sup>	17,13 ± 4,63 <sup>a</sup>
3% tingido	47,62 ± 6,39 <sup>ab</sup>	0,29 ± 0,06 <sup>c</sup>	14,29 ± 4,01 <sup>ab</sup>
5% tingido	44,49 ± 0,77 <sup>abc</sup>	0,18 ± 0,01 <sup>d</sup>	3,35 ± 1,01 <sup>d</sup>
10% tingido	44,68 ± 9,02 <sup>abc</sup>	0,23 ± 0,05 <sup>cd</sup>	12,55 ± 4,01 <sup>ab</sup>
20% tingido	42,32 ± 15,21 <sup>bc</sup>	0,20 ± 0,05 <sup>cd</sup>	10,63 ± 3,57 <sup>bc</sup>

\*Média ± desvio padrão. Letras iguais em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

Considerando a aplicação biomédica dos filamentos de alginato como fios de sutura, por exemplo, a comparação com os valores desejados se torna difícil, uma vez que não existem normas vigentes para fios obtidos a partir de polímeros de origem natural, como alginato e quitosana. Para fins de comparação simples, utilizou-se a norma ABNT NBR 13904, que regula as propriedades mecânicas dos fios de categute, que são de origem animal. Essa norma especifica a força requerida de acordo com o diâmetro do fio. Para um fio com 0,3 mm de diâmetro, que foi o valor médio de diâmetro obtido para os filamentos de alginato,

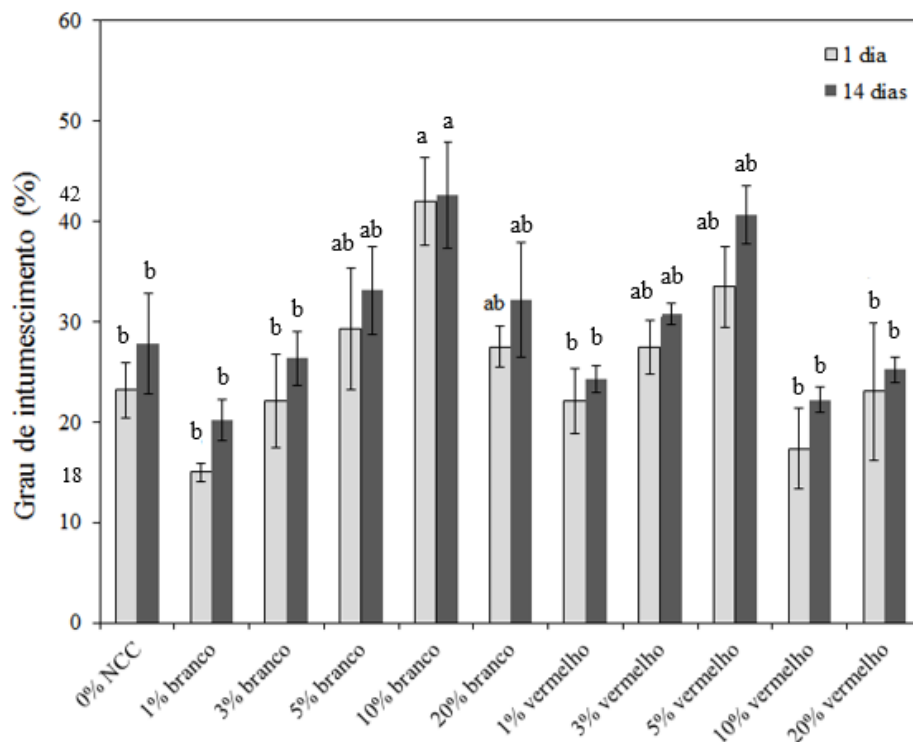


a força média requerida é 12,26 N. Todos os filamentos de alginato apresentaram força média inferior a esta, com máximo de 5,84 N.

#### 4.7 ABSORÇÃO DE FLUIDOS

O grau de intumescimento dos filamentos após 1 dia e após 14 dias de contato com a água está apresentada na Figura 22. Esta análise foi realizada com intuito de investigar o comportamento do material durante a imersão e permanência em meio úmido. Avaliar e compreender este comportamento é de grande importância, visto que características mecânicas e a estabilidade dos nós de sutura destes filamentos podem variar de acordo com estas propriedades.

Figura 22 – Grau de intumescimento dos filamentos



Fonte: Autor (2022)

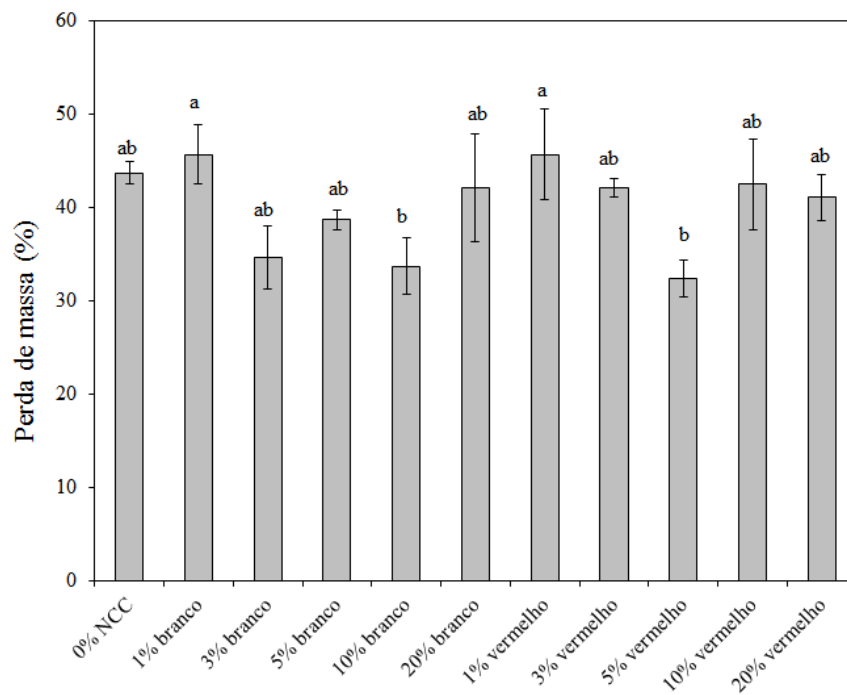
As fibras de alginato têm muitos grupos hidrofílicos (grupos hidroxila e carboxila) que podem se ligar a moléculas de água para formar ligações de hidrogênio. Além disso, as fibras de alginato tendem a gerar microporos em sua estrutura no processo de fiação a úmido, que podem favorecer a absorção. Os resultados da Figura 18 indicam que o grau de intumescimento das amostras variou de 18 a 42 %. Em comparação com a amostra controle,

somente a formulação com 10 % de NCC alvejado apresentou grau de intumescimento significativamente maior. Dadas as características hidrofílicas do NCC, uma maior concentração no filamento pode aumentar a capacidade de absorção. Além disso, a má dispersão na matriz pode também prejudicar a reticulação com o cálcio no banho de coagulação. Não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para 1 dia e para 14 dias de contato com a água, indicando a estabilidade neste meio. Na aplicação de fios de sutura, uma elevada absorção de água não é desejada, pois tende a influenciar de forma negativa na firmeza dos nós. De forma geral, os resultados de absorção em água podem ser considerados baixos, uma vez que fios de sutura de catagute e de fios sintéticos de ácido poliglúlico (PGA) apresentam graus de intumescimento de 120 % e 45 %, respectivamente (CAZÁRES *et al.*, 2017). Entretanto, para a análise em PBS (tampão fosfato salino), o intumescimento dos filamentos atingiu valores superiores a 1000 %, apresentando instabilidade, tendendo a se desintegrar. Isso ocorre pela reversibilidade da reticulação, sendo que os íons cálcio do alginato são substituídos pelos íons sódio presentes na solução salina. Para superar essa limitação, outras formas de reticulação ou a utilização de um revestimento resistente ao meio salino podem ser estudados.

#### 4.8 PERDA DE MASSA EM FLUIDOS

O comportamento de perda de massa dos filamentos compósitos de alginato/NCC analisado ao longo do tempo de 14 dias, está apresentado na Figura 23. A perda de massa das amostras variou de 34 % a 45 % e não foram observadas diferenças significativas entre as formulações com NCC e a amostra controle. Os filamentos permaneceram estáveis e íntegros após o período de contato com a água, sem sinais de desintegração.

Figura 23 – Perda de massa dos filamentos



Fonte: Autor (2022)

## 5 CONCLUSÕES

A hidrólise ácida com ácido sulfúrico (60 % m/m) de resíduos industriais de algodão alvejados e tingidos demonstrou viabilizar a obtenção de nanomateriais com formato e dimensões típicas de nanocristais de celulose. O rendimento de reação foi superior a 80 % para ambas as amostras e as suspensões apresentaram boa estabilidade, o que é atribuído aos valores absolutos (em módulo) acima de 25 mV. As análises de DRX indicaram a presença da estrutura cristalina da celulose tipo I nos nanocristais e um aumento expressivo do índice de cristalinidade em relação ao algodão original.

Verificou-se que as suspensões mantiveram a coloração original do resíduo de algodão, sendo preservada a coloração vermelha do resíduo tingido tanto na suspensão como no nanomaterial seco. Esse resultado, juntamente com a estabilidade da suspensão, a estrutura cristalina tipo I e elevada cristalinidade, indicam que os nanomateriais obtidos apresentam potencial para a produção de filamentos coloridos com propriedades mecânicas atrativas.

O pelo método de fiação a úmido atingiu bons resultados no que diz respeito à formação do filamento. De forma geral, o processo foi contínuo, sem a obstrução da passagem do polímero ou rompimento do filamento. Os filamentos se apresentaram uniformes e homogêneos, com poucos pontos de falha ou alteração no diâmetro.

Com o aumento da concentração de NCC os filamentos apresentam variação de cor. O filamento puramente de alginato é opaco e levemente amarelado. Com o aumento da proporção de NCC alvejado na formulação, o filamento ficou gradativamente mais branco. De modo semelhante, os filamentos compósitos com NCC obtido do algodão tingido de vermelho apresentaram gradativamente maior tonalidade vermelha com o aumento de concentração do NCC tingido.

A presença de uma pequena concentração de NCC melhorou amplamente a resistência à tração dos filamentos compósitos quando comparados ao filamento de alginato puro. Os filamentos obtiveram os melhores resultados de resistência à tração quando a concentração foi de 5 % de NCC, tanto para a amostra de NCC alvejado como para o NCC tingido. Contudo, o filamento com a concentração de 5 % de NCC tingido se sobressaiu, a resistência à tração aumentou de 32,41 MPa do filamento de alginato puro para 166,67 MPa, o que representa um aumento de mais de 400%.

Em relação ao grau de intumescimento, houve uma tendência de aumento desta propriedade nas concentrações mais altas de NCC. No entanto, o valor é inferior ao observado

para fios absorvíveis comerciais, o que é positivo em termos de segurança dos nós. A perda de massa máxima após 14 dias foi de 45 %, sendo que as amostras permaneceram fisicamente estáveis.

De forma geral, o estudo permitiu concluir que é possível obter filamentos de alginato intrinsecamente coloridos e que concentrações de NCC de até 5 % são capazes de formar estruturas com resistência mecânica muito superior à do filamento de alginato puro.

Apesar da linha de pesquisa em filamentos apresentar lacunas de pesquisa, é de conhecimento o aumento considerável no uso de produtos naturais e ecologicamente corretos na indústria têxtil e em demais áreas técnicas. Neste sentido, a nanocelulose, sendo um composto natural, não tóxico, e com comprovadas características de resistência a tração, apresenta elevado potencial de pesquisa visto o aumento de publicações neste assunto ao longo dos últimos 10 anos.

Desenvolvimentos futuros podem ser realizados, e entre eles estão o estudo da automatização do processo para a uniformidade das propriedades, principalmente a taxa de coleta e estiramento dos filamentos. Sugerem-se, também, como trabalhos futuros:

- Investigar a influência do diâmetro de saída da agulha ou fieiras.
- Estudar a influência do estiramento em relação a resistência a tração.
- Realizar testes de toxicidade dos filamentos devido aos corantes presentes nos resíduos de algodão tingidos.

## 6 REFERÊNCIAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do Setor**. São Paulo, 2023. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em 02/05/2023.

ABITBOL, T. **Preparation and characterization of cellulose-based nanomaterials**. Tese (Doutorado). Department of Chemistry. McGill University. Canada, 2011.

ABRAPA - Associação Brasileira dos Produtores de Algodão. **Algodão no Brasil**. Brasília, 2023. Disponível em: <https://www.abrapa.com.br/Paginas/Dados/Algod%C3%A3o%20no%20Brasil.aspx>. Acesso em 02/05/2023.

ADEL, A. M. *et al.* Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 161-174, 2016.

AHMAD, A. *et al.* A critical review on the synthesis of natural sodium alginate based composite materials: An innovative biological polymer for biomedical delivery applications. **Processes**, v. 9, n. 1, p. 137, 2021.

AHMAD, S. *et al.* Fibers for technical textiles. In: **Fibers for Technical Textiles**. Springer, Cham, 2020. p. 21-47.

ARAKI, J., MIYAYAMA, M. Wet spinning of cellulose nanowhiskers; fiber yarns obtained only from colloidal cellulose crystals. **Polymer**, v. 188, p. 122116, 2020.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.

BAJPAI, S. K. *et al.* Nano cellulose dispersed chitosan film with Ag NPs/Curcumin: An in vivo study on Albino Rats for wound dressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1012-1019, 2017.

BALEA, A. *et al.* Nanocelluloses: natural-based materials for fiber-reinforced cement composites. A critical review. **Polymers**, v. 11, n. 3, p. 518, 2019.

BARBASH, V. A. *et al.* Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp. **Nanoscale Research Letters**, v.12, p. 241, 2017.

BARROS, L. C. R. P. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingido com corante índigo enzimática de**

**fibras de algodão de resíduo de tecido.** Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p. 125, 2017.

BARROS, M. A. L. *et al.* A Review on Evolution of Cotton in Brazil: GM, White, and Colored Cultivars. **Journal of Natural Fibers**, p. 1-13, 2020.

BARUD, H. S. **Materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Brasil, 2010.

BHUSHAN, Bharat. Introduction to nanotechnology. In: Springer handbook of nanotechnology. **Springer**, Berlin, Heidelberg, 2017. p. 1-19.

BIERHALZ, A. C. K. Cellulose nanomaterials in textile applications. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 55, n. 7–8, p. 725-741, 2021.

BOSSA, N. *et al.* Cellulose nanocrystal zero-valent iron nanocomposites for groundwater remediation. **Environmental Science: Nano**, v. 4, n. 6, p. 1294-1303, 2017.

BUNSELL, A. R. (Ed.). Handbook of tensile properties of textile and technical fibres. **Elsevier**, 2009.

CANDANEDO, S. B.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005.

CASTRO, M.; ARAÚJO, M. de. **Manual de Engenharia Têxtil**, vol. II. Gulbenkian, Lisboa, 1986.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Gruyter**, vol. 59, n. 1, 2005, pp. 102-107.

CHANG, H. *et al.* Structural and functional fibers. Annual review of materials research, v. 47, p. 331-359, 2017.

CHEN, X. *et al.* Controlled enzymolysis preparation of nanocrystalline cellulose from pretreated cotton fibers. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 4237-4248, 2012.

CHENG, M. *et al.* Efficient extraction of cellulose nanocrystals through hydrochloric acid hydrolysis catalyzed by inorganic chlorides under hydrothermal conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 4656–4664, 2017.

CHIRAYIL, C. J., MATHEW, L. THOMAS, S. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 37, 2014.

CLEMONS, C. Nanocellulose in spun continuous fibers: a review and future outlook. **Journal of Renewable Materials**, v. 4, n. 5, p. 327-339, 2016.

COOK, J. G. Handbook of Textile Fibres, v. 1: **Natural Fibres**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001.

COSGROVE, D. J. "Re-constructing our models of cellulose and primary cell wall assembly." **Current Opinion in Plant Biology**, v. 22, p. 122-131, 2014.

CSOKA, L. *et al.* Piezoelectric effect of cellulose nanocrystals thin films. **ACS Macro Letters**, v. 1, n. 7, p. 867-870, 2012.

DA COSTA, J. N. *et al.* Padrões universais para classificação do algodão. **Embrapa Algodão-Documentos (INFOTECA-E)**, 2006.

DAGDAG, O. *et al.* Epoxy pre-polymers as new and effective materials for corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium: Computational and experimental studies. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-14, 2019.

DAI, H. *et al.* Recent advances on cellulose nanocrystals for Pickering emulsions: Development and challenge. **Trends in Food Science & Technology**, v. 102, p. 16-29, 2020.

DESMAISONS, J. *et al.* A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 318-329, 2017.

DOMINGUES, R. M.; GOMES, M. E.; REIS, R. L. The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 7, p. 2327-2346, 2014.

DONG, Z. *et al.* Alginate/gelatin blend films and their properties for drug controlled release. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 37-44, 2006.

DU, H. *et al.* Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, [S. 1.], v. 209, n. January, p. 130-144, 2019.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a newageless bionanomaterial. **Materials Today**. 2013, 16, 220-227.

DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. **Molecules**, v. 15, n. 6, p. 4111-4128, 2010.

DUJARDIN, E., BLASEBY, M., MANN, S. Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 696-699, 2003.



DURÁN, N. *et al.* A minireview of cellulose nanocrystals and its potential integration as co-product in bioethanol production. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 56, n. 2, p. 672-677, 2011.

EICHHORN, S. *et al.* (Ed.). **Handbook of textile fibre structure**: Volume 2: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres. 2009.

ELMOGAHZY, Y.; FARAG, R. Tensile properties of cotton fibers: importance, research, and limitations. In: **Handbook of properties of textile and technical fibres**. Woodhead Publishing, 2018. p. 223-273.

FAN, L. *et al.* Preparation and characterization of alginate/poly (vinyl alcohol) blend fibers. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 42, n. 1, p. 41-50, 2005.

FAROOQ, A. *et al.* Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 1050-1073, 2020.

FERREIRA, F. V. *et al.* Isolation and surface modification of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse waste: from a micro-to a nano-scale view. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 1113-1122, 2018.

FERRER, A. *et al.* Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 249-255, 2012.

FINK, H. *et al.* An in vitro study of blood compatibility of vascular grafts made of bacterial cellulose in comparison with conventionally-used graft materials. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 97, n. 1, p. 52-58, 2011.

FRONE, A. N. *et al.* Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. **BioResources**, v. 6, n. 1, p. 487-512, 2011.

FUKUZUMI, H. *et al.* Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 1, p. 162-165, 2009.

GABRIEL, T. *et al.* Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Different Lignocellulosic Residues: A Comparative Study. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-14, 2021.

GAO, Q. *et al.* High mechanical performance based on the alignment of cellulose nanocrystal/chitosan composite filaments through continuous coaxial wet spinning. **Cellulose**, v. 28, n. 12, p. 7995-8008, 2021.

GHEORGHITA PUSCASELU, R. *et al.* Alginate: From food industry to biomedical applications and management of metabolic disorders. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2417, 2020.

GOUDA, M. *et al.* Synthesis and characterization of novel drug delivery system based on cellulose acetate electrospun nanofiber mats. **Journal of Industrial Textiles**, v. 43, n. 3, p. 319-329, 2014.

GUPTA, V. *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from amla (*Phyllanthus emblica*) pomace. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-12, 2021.

HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.

HASSAN, S. H. *et al.* TEMPO-oxidized nanocellulose films derived from coconut residues: Physicochemical, mechanical and electrical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 180, p. 392-402, 2021.

HAURU, L. K. J *et al.* Cellulose regeneration and spinnability from ionic liquids. **Soft Matter**, v. 12, n. 5, p. 1487-1495, 2016.

HEISE, K. *et al.* Nanocellulose: recent fundamental advances and emerging biological and biomimicking applications. **Advanced Materials**, v. 33, n. 3, p. 2004349, 2021.

HERRICK, F. W. *et al.* Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. In: **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia; (United States)**. ITT Rayonier Inc., Shelton, WA, 1983.

HICKEY, R. J.; PELLING, A. E. Cellulose biomaterials for tissue engineering. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, p. 45, 2019.

HSIEH, Y. Cellulose nanocrystals and self-assembled nanostructures from cotton, rice straw and grape skin: a source perspective. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 22, p. 7837-7846, 2013.

HSISSOU, R. *et al.* Synthesis and anticorrosive properties of epoxy polymer for CS in [1 M] HCl solution: Electrochemical, AFM, DFT and MD simulations. **Construction and Building Materials**, v. 270, p. 121454, 2021.

HUANG, S. *et al.* Cellulose nanocrystals derived from textile waste through acid hydrolysis and oxidation as reinforcing agent of soy protein film. **Polymers**, v. 12, n. 4, 2020.

HUMMEL, M. *et al.* Ionic liquids for the production of man-made cellulosic fibers: Opportunities and challenges. In: *Cellulose chemistry and properties: Fibers, nanocelluloses and advanced materials*. **Springer**, 2015. p. 133-168.

IWAMOTO, S. *et al.* Structure and mechanical properties of wet-spun fibers made from natural cellulose nanofibers. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 3, p. 831-836, 2011.

JIA, C. *et al.* Using a fully recyclable dicarboxylic acid for producing dispersible and thermally stable cellulose nanomaterials from different cellulosic sources. **Cellulose**, v. 24, p. 2483–2498, 2017.

JIMÉNEZ, A. J. A. La nanotecnología: el mundo de las máquinas a escala nanométrica. **RBA Libros**, 2019.

JOHN, M. J. *et al.* Melt-spun polylactic acid fibers: Effect of cellulose nanowhiskers on processing and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 1, p. 274-281, 2013.

JOHN, M. J., THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

JOSEFSSON, G. Elasticity of Cellulose Nanofibril Materials. Tese de Doutorado. Acta Universitatis Upsaliensis. Uppsala, 2015.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM, D. *et al.* Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. **Materials Today**, v. 21, n. 7, p. 720-748, 2018.

KÖPKE, D.; PYO, S. M. Symurban nanocrystals for advanced anti-pollution skincare. **Cosmetics**, v. 7, n. 1, p. 17, 2020.

LEAL, W. F. *et al.* A review of the socio-economic advantages of textile recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 10-20, 2019.

LEE, H. V., HAMID, S. B. A., ZAIN, S. K., Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: properties and biomedical applications. **Progress in polymer science**, v. 37, n. 1, p. 106-126, 2012.

LEONG, S. L. *et al.* Morphological control of cellulose nanocrystals via sulfuric acid hydrolysis based on sustainability considerations: an overview of the governing factors and potential challenges. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 108145, 2022.

LEONI, I.; **Adoção de Cultivares de Algodão no Estado do Mato Grosso, nas Safras 2009/10 a 2014/15**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2015.

LI, M. C. *et al.* Cellulose Nanoparticles: Structure-Morphology-Rheology Relationships. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 3, p. 821–832, 2015.

LI, M. *et al.* Physicochemical properties of nanocellulose isolated from cotton stalk waste. **ACS Omega**, v. 6, n. 39, p. 25162-25169, 2021.

LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly (vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 479-485, 2012.

LI, Y. *et al.* High yield preparation method of thermally stable cellulose nanofibers. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 1986-1997, 2014.

LIMA, L. R. *et al.* Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana. **Química Nova**, v. 38, p. 1140-1147, 2015.

LIU, J. *et al.* Sodium alginate/cellulose nanocrystal fibers with enhanced mechanical strength prepared by wet spinning. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 14, p. 1558925019847553, 2019.

LIU, W. *et al.* Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 141-148, 2019.

LOOS, M. Nanociência e nanotecnologia: compósitos termofixos reforçados com nanotubos de carbono. Rio de Janeiro: **Editora Interciência**, 2014.

LUO, J. *et al.* Influence of high loading of cellulose nanocrystals in polyacrylonitrile composite films. **Cellulose**, v. 24, p. 1745-1758, 2017.

MA, X. *et al.* Biopolymer composite fibres composed of calcium alginate reinforced with nanocrystalline cellulose. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 96, p. 155-163, 2017.

MA, X. *et al.* Biopolymer composite fibres composed of calcium alginate reinforced with nanocrystalline cellulose. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 96, p. 155-163, 2017.

MACIEL, M. M. Á. D. *et al.* Obtainment and characterization of nanocellulose from an unwoven industrial textile cotton waste: Effect of acid hydrolysis conditions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 496-506, 2019.

MANKODI, H. Developments in hybrid yarns. **Specialist Yarn and Fabric Structures**, p. 21-55, 2011.

MARTINS, D. *et al.* **Nanocompósitos poliméricos**. 2022.

MATHER, R. R.; WARDMAN, R. H. The chemistry of textile fibres. **Royal Society of Chemistry**, 2015.

MCNEIL, S. E. Nanotechnology for the biologist. **Journal of Leukocyte Biology**, v. 78, n. 3, p. 585-594, 2005.

MIKOS, A. G. *et al.* Preparation and characterization of poly (L-lactic acid) foams. **Polymer**, v. 35, n. 5, p. 1068-1077, 1994.

MOHAMED, S. H. *et al.* Recycling Waste Cotton Cloths for the Isolation of Cellulose Nanocrystals: A Sustainable Approach. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 626, 2021.

MONIRI, M. *et al.* In vitro molecular study of wound healing using biosynthesized bacteria nanocellulose/silver nanocomposite assisted by bioinformatics databases. **International Journal of Nanomedicine**, v. 13, p. 5097, 2018.

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

MORAIS, J. P. S. *et al.* Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229-235, 2013.

MÜLLER, K. *et al.* Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. **Nanomaterials**, v. 7, n. 4, p. 74, 2017.

OLSSON, C.; WESTMAN, G. Direct dissolution of cellulose: background, means and applications. **Cellulose-Fundamental Aspects**, v. 10, p. 52144, 2013.

OZIPEK, B.; KARAKAS, H. Wet spinning of synthetic polymer fibers. In: **Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers**. Woodhead Publishing, 2014. p. 174-186.

PARK, J. *et al.* Wet-Spun Composite Filaments from Lignocellulose Nanofibrils/Alginate and Their Physico-Mechanical Properties. **Polymers**, v. 13, n. 17, p. 2974, 2021.

PARK, N. *et al.* Facile extraction of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 223, p. 115114, 2019.

PERES, A. C. C. *et al.* Modificação de fibra de raion: comportamento reológico. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Porto Alegre, 2014.

PERUMAL, A. B. *et al.* Nanocellulose: Recent trends and applications in the food industry. **Food Hydrocolloids**, p. 107484, 2022.

PRADO, K. S.; SPINACÉ, M. A. S. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 410-416, 2019.

PUROHIT, S. D. *et al.* Fabrication of graphene oxide and nanohydroxyapatite reinforced gelatin–alginate nanocomposite scaffold for bone tissue regeneration. *Frontiers in Materials*, v. 7, p. 250, 2020.

RANGEL, W. M. **Desenvolvimento de materiais têxteis inteligentes por inserção de óxidos metálicos nanoestruturados e ciclodextrinas com aplicação em proteção uv.** Programa de pós-graduação em engenharia química, UFSC. Florianópolis, 2020.

RASHEED, A. Classification of technical textiles. In: **Fibers for Technical Textiles**. Springer, Cham, 2020. p. 49-64.

RASHID, S.; DUTTA, H. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112627, 2020.

REBOUILLAT, S.; PLA, F. State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications. 2013.

REDONDO, A. *et al.* Melt-spun nanocomposite fibers reinforced with aligned tunicate nanocrystals. **Polymers**, v. 11, n. 12, p. 1912, 2019.

REMY, N. *et al.* **Style that's sustainable: A new fast-fashion formula.** McKinsey Global Institute, 2016.

RIBEIRO, R. S. A. *et al.* Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. **Engineering in Life Sciences**, v. 19, n. 4, p. 279-291, 2019.

ROSA, M. F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

ROSÉN, T. *et al.* Elucidating the opportunities and challenges for nanocellulose spinning. **Advanced Materials**, v. 33, n. 28, p. 2001238, 2021.

ROSENAU, T., POTTHAST, A., HELL, J. **Cellulose science and technology: chemistry, analysis, and applications.** John Wiley & Sons, 2018.

SACUI, I. A. *et al.* Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 9, p. 6127-6138, 2014.

SAEED, Usman *et al.* Characterization of cellulose nanofibril reinforced polybutylene succinate biocomposite. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 08927057211063396, 2022.

SAMIR, M. A. S. A. *et al.* Cellulose nanocrystals reinforced poly (oxyethylene). *Polymer*, v. 45, n. 12, p. 4149-4157, 2004.

SANTIAGO, N. M. *et al.* Nanocelulose: do entendimento as aplicações. **ETIC- Encontro de Iniciação Científica-ISSN 21-76-8498**, v. 17, n. 17, 2021.

SANTOS, R. F. *et al.* Nanofibrillated cellulose and its applications in cement-based composites: A review. **Construction and Building Materials**, v. 288, p. 122–123, 2021.

SAYYED, A. J., DESHMUKH, N. A., PINJARI, D. V. A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell. **Cellulose**, v. 26, n. 5, p. 2913-2940, 2019.

SCHWARCZ, J. What was meant by “Chardonnet Silk?”. McGill University, 2017.

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SHAHBANDEH, M. Leading cotton producing countries worldwide in 2019/2020. **Statista**. 2020. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/263055/cotton-production-worldwide-by-top-countries>. Acesso em: 15/04/2021.

SHEN, X. *et al.* Comparison of acid-hydrolyzed and TEMPO-oxidized nanocellulose for reinforcing alginate fibers. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 8180-8198, 2017.

SILVA, B. A. *et al.* Electrospinning of cellulose using ionic liquids: An overview on processing and applications. **European Polymer Journal**, v. 147, p. 110283, 2021.

SILVA, H. N. *et al.* **Processamento de fios de quitosana em telas para aplicações biomédicas**. Universidade Federal de Campina Grande. Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais. Campina Grande, 2019.

SILVA, L. S. **Obtenção de filamentos de alginato de cálcio com revestimento de quitosana para aplicações biomédicas**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Trabalho de conclusão de curso. Blumenau, 2022.

SILVA, R. *et al.* Application of lignocellulosic fiber in polymer chemistry and in composites. **Química Nova**. 2009, 32, 661–671.

SINCLAIR, R. Understanding textile fibres and their properties: what is a textile fibre?. In: **Textiles and Fashion**. Woodhead Publishing, 2015. p. 3–27.

SIRELKHATIM, A. *et al.* Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 219-242, 2015.

SORNAS, J. J. *et al.* Influence of scouring of cotton textile waste on properties of cellulose nanofibrils In: **XVIII Brazil MRS Meeting**, 2019, Balneário Camboriú – SC. XVIII Brazil MRS Meeting., 2019.

SOUZA, L., RECOUVREUX, D. O. S. **Nanocristais de celulose bacteriana a partir de hidrólise enzimática**. Ciência e tecnologia. UFSC – Joinvile, 2016.

TAIPINA, M. O. *et al.* Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 217–226, 2013.

TEIXEIRA, E. M. *et al.* Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595–606, 2010.

TEXCOMS. **Textile spinning**. Textile technology knowledge. Texcomps textile solutions, v. 2. 2019. Disponível em: < <https://www.texcoms.com/wp-content/uploads/2019/06/Textile-Spinning.pdf>>. Acesso em 06/03/2022.

TEXTILES INTELLIGENCE. Innovations in cellulosic fibres derived from recycled textile and clothing waste. Ed. 207. **Textile Outlook International**, 2021. Disponível em: < <http://www.textilesintelligence.com/tistoi/?pageid=3&repid=TISTOI&issueid=207&artid=2596>>. Acesso em 06/03/2022.

THAMBIRAJ, S.; SHANKARAN, D. R. Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton. **Applied Surface Science**, v. 412, p. 405-416, 2017.

TORRES-RENDON, J. G. *et al.* Mechanical performance of macrofibers of cellulose and chitin nanofibrils aligned by wet-stretching: a critical comparison. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 7, p. 2709-2717, 2014.

TRACHE, D. *et al.* Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application, a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 789-804, 2016.

TRAVALINI, A. P. *et al.* Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151-1161, 2019.



USDA-FAS. **United States Department of Agriculture/Foreign Agricultural Service**. 2018. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/commodities/cotton>>. Acesso em 06/03/2022.

VARAPRASAD, K. *et al.* Alginate-based composite materials for wound dressing application: A mini review. **Carbohydrate polymers**, v. 236, p. 116025, 2020.

VENKATESAN, J. *et al.* Alginate composites for bone tissue engineering: A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 72, p. 269-281, 2015.

WALTHER, A. *et al.* Multifunctional high-performance biofibers based on wet-extrusion of renewable native cellulose nanofibrils. **Advanced Materials**, v. 23, n. 26, p. 2924-2928, 2011.

WANG, J. *et al.* Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: a review. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 30, n. 11, p. 919-946, 2019.

WANG, J.; ZHU, Y.; DU, J. Bacterial cellulose: a natural nanomaterial for biomedical applications. **Journal of Mechanics in Medicine and Biology**, v. 11, n. 02, p. 285-306, 2011.

WANG, S. *et al.* Super-strong, super-stiff macrofibers with aligned, long bacterial cellulose nanofibers. **Advanced Materials**, v. 29, n. 35, p. 1702498, 2017.

WANG, Y. *et al.* Toughen and strengthen alginate fiber by incorporation of polyethylene glycol grafted cellulose nanocrystals. **Cellulose**, v. 29, n. 9, p. 5021-5035, 2022.

WANG, Y. *et al.* Using cellulose nanofibers and its palm oil pickering emulsion as fat substitutes in emulsified sausage. **Journal of Food Science**, v. 83, n. 6, p. 1740-1747, 2018.

WANG, Z. *et al.* Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 945-952, 2017.

WERKEN, N. *et al.* Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective. **Additive Manufacturing**, v. 31, p. 100962, 2020.

WOODINGS, C. **Regenerated Cellulose Fibres**; Woodhead Publishing: Elsevier, 2001.

WU, G. *et al.* Thermoset nanocomposites from waterborne bio-based epoxy resin and cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate polymers**, v. 127, p. 229-235, 2015.

WU, J. *et al.* Preparation and characterization of cellulose nanofibrils from coconut coir fibers and their reinforcements in biodegradable composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 49-56, 2019.

XIAO, Y. *et al.* Hierarchical 1D nanofiber-2D nanosheet-shaped self-standing membranes for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 19, p. 9161-9171, 2018.

XU, Q. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles using dialdehyde cellulose nanocrystal as a multi-functional agent and application to antibacterial paper. **Cellulose**, v. 26, n. 2, p. 1309-1321, 2019.

Xu, X. *et al.* Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: A comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 2999–3009, 2013.

YANG, T. *et al.* Effect of endoglucanases from different glycoside hydrolase families on enzymatic preparation of cellulose nanocrystal. **Industrial Crops and Products**, v. 155, p. 112755, 2020.

YAO, J. *et al.* Macrofibers with high mechanical performance based on aligned bacterial cellulose nanofibers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 24, p. 20330-20339, 2017.

YU, B. *et al.* Preparation of nanofibrillated cellulose from grapefruit peel and its application as fat substitute in ice cream. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117415, 2021.

YU, C. Natural textile fibres: vegetable fibres. In: **Textiles and Fashion**. Woodhead Publishing, 2015. p. 29-56.

YU, H. Y. *et al.* Comparison of the reinforcing effects for cellulose nanocrystals obtained by sulfuric and hydrochloric acid hydrolysis on the mechanical and thermal properties of bacterial polyester. **Composites Science and Technology**, v. 87, p. 22-28, 2013.

YU, H. Y. *et al.* Green Nanocomposites Based on Functionalized Cellulose Nanocrystals: A Study on the Relationship between Interfacial Interaction and Property Enhancement. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 875–886, 2014.

ZHANG, D. **Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers**. Woodhead Publishing. Elsevier, 2014.

ZHANG, H. *et al.* Structure regulation of bentonite-alginate nanocomposites for controlled release of imidacloprid. **ACS omega**, v. 5, n. 17, p. 10068-10076, 2020c.

ZHANG, X. *et al.* Preparation and characterization of cellulose nanofiber/zinc oxide composite films. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 203-208, 2020a.

ZHANG, Z. *et al.* A biocompatible bacterial cellulose/tannic acid composite with antibacterial and anti-biofilm activities for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 106, p. 110249, 2020b.

ZHOU, Y. M. *et al.* Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly (vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, 2012.