



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PGETEX - MESTRADO EM ENGENHARIA TÊXTIL

ALINE FERREIRA KNIHS

**OBTENÇÃO DE FILMES E FILAMENTOS DE CELULOSE REGENERADA A
PARTIR DE RESÍDUO COLORIDO DE ALGODÃO UTILIZANDO LÍQUIDO
IÔNICO COMO SOLVENTE**

Blumenau

2023

Aline Ferreira Knihš

OBTENÇÃO DE FILMES E FILAMENTOS DE CELULOSE REGENERADA A PARTIR
DE RESÍDUO COLORIDO DE ALGODÃO UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO
SOLVENTE

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 Mestra em Engenharia Têxtil.

Orientador(a): Prof.(a) Rita de Cassia Siqueira Curto Valle, Dr.(a)

Coorientador(a): Prof.(a) Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr.(a) e Prof. Miguel Angelo Granato, Dr.

Blumenau

2023

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

Knihs, Aline Ferreira

Obtenção de filmes e filamentos de celulose regenerada a partir de resíduo colorido de algodão utilizando líquido iônico como solvente / Aline Ferreira Knihs ; orientador, Rita de Cassia Siqueira Curto Valle, coorientador, Andrea Cristiane Krause Bierhalz, coorientador, Miguel Angelo Granato, 2023.

162 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Resíduos têxteis coloridos. 3. Dissolução de celulose. 4. Líquido iônico. 5. Funcionalização. I. Valle, Rita de Cassia Siqueira Curto . II. Bierhalz, Andrea Cristiane Krause . III. Granato, Miguel Angelo IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Têxtil. V. Título.

Aline Ferreira Knihš

Obtenção de filmes e filamentos de celulose regenerada a partir de resíduo colorido de algodão utilizando líquido iônico como solvente

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 13 de setembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Rita de Cassia Siqueira Curto Valle, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

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

Prof.(a) Manuel José Liz Arias, Dr
Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial de Terrassa / Universidad
Politécnica de Cataluña (INTEXTER/UPC)

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

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.(a) Rita de Cassia Siqueira Curto Valle, Dr.(a)
Orientador(a)

Blumenau, 2023.

Este trabalho é dedicado a Deus, sem ele nada seria possível. E à minha família, vossa presença durante esta jornada tornou tudo mais fácil.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha gratidão a Deus, por conceder-me saúde e determinação, permitindo-me perseverar ao longo desta empreitada e alcançar meus objetivos.

À minha família, em especial aos meus pais, Arlindo e Marisa, pela compreensão e pelo incentivo incansável que me proporcionaram na realização deste sonho.

À minha orientadora Rita e meus coorientadores Andrea e Miguel por terem depositado confiança em mim durante o desenvolvimento desta dissertação. Agradeço por suas contribuições imensuráveis, orientação, conversas esclarecedoras, conselhos valiosos e compartilhamento de conhecimentos. Certamente, a presença de vocês tornou essa jornada muito mais suave. São exemplos a serem seguidos.

Aos meus colegas de mestrado, parceiros de laboratório e amigos para a vida. Em especial, Laura Grimm, Marcos Santana, Larissa Klen, Bruna Porto, Beatriz de Brito e Silvia Defalco pelos momentos memoráveis e por tornarem essa caminhada repleta de diversão e companheirismo.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) e a Central de Análises do EQA-UFSC pelo apoio estrutural, laboratorial e acadêmico que me forneceram ao longo desta jornada, proporcionando-me experiências inestimáveis durante meu período de mestrado. Assim como ao Laboratório de Enzimologia, Tecnologia de Fermentações e Controle de Qualidade Microbiológico da Univali, em especial ao professor Dr. Alexandre Bella Cruz.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (Fapesc), pela concessão de bolsa de mestrado e ao financiamento do projeto de pesquisa durante todo o período.

A todos os docentes da UFSC, por compartilharem seus conhecimentos, experiências e por estarem sempre disponíveis para auxiliar, promovendo constantemente o desenvolvimento da educação e da pesquisa científica

Por fim, agradeço a todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional durante esse período de significativa importância para a minha formação.

"Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido" Marie Curie

RESUMO

A crescente demanda por produtos têxteis representa um desafio ambiental e de recursos, posicionando a indústria têxtil como o segundo maior setor poluidor. O processo produtivo têxtil engloba diversas fases, gerando uma variedade de resíduos. Nesse contexto, este estudo se propõe a valorizar os resíduos de algodão da indústria têxtil. Especificamente, foi utilizado o resíduo do processo têxtil de felpagem, um subproduto sólido tingido com corantes sintéticos e destinado a aterros devido aos riscos da incineração. Este resíduo, sendo 100% celulósico, pode ser reciclado por meio da regeneração da celulose, a principal fibra manufaturada de fonte renovável. Dessa perspectiva, o objetivo central é a obtenção de filmes e filamentos de celulose regenerada usando líquidos iônicos (LIs) com aproveitamento das fibrilas de algodão tingidos provenientes da peluciadeira. Primeiramente, foi investigada a descoloração química redutiva e enzimática do resíduo algodão tingido com corante reativo. Os resultados mostraram que a otimização das condições de descoloração química atingiu um grau Berger de $50,5 \pm 3,5$, atingindo eficiência de descoloração de 77%. Porém, com a enzima lacase não se alcançou êxito no processo de descoloração. Outro aspecto do estudo envolveu a obtenção de filmes de celulose regenerada a partir de resíduos verdes e descoloridos. A dissolução da celulose em cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM]Cl ocorreu nas temperaturas de 110, 120 e 130 °C. A temperatura de dissolução de 110 °C resultou em menor despolimerização da celulose. Os filmes obtidos preservaram a cor original das amostras, eliminando a necessidade de tingimento adicional, quando utilizadas fibrilas tingidas. Os filmes regenerados mostraram morfologia uniforme e transformação da celulose I para II, porém com menor estabilidade térmica devido à cristalinidade reduzida. Esses filmes contribuem para a economia circular e redução do desperdício na indústria têxtil. Em um terceiro estudo, a atenção voltou-se para a fabricação de filamentos de celulose regenerada por meio do uso de [EMIM]Cl, juntamente com os cossolventes DMSO e DMF, em concentrações de 15%, 30% e 50% em relação à massa de LI. O processo empregando 30% de DMSO resultou na obtenção de filamentos com desempenho mecânico superior. Os filamentos foram então sujeitos a uma funcionalização com óxido de zinco (ZnO) nas proporções de 5%, 10%, 15% e 20%. A inclusão de ZnO revelou melhorias significativas nas propriedades mecânicas, em especial destaque para a concentração de 10% ZnO. No potencial de atividade antimicrobiana contra *E. coli*, apenas as concentrações de 10% e 20% de ZnO apresentaram potencial antimicrobiano. Os filamentos produzidos exibiram características que evidenciam seu potencial para aplicações de alto valor. Esses estudos combinados promovem a sustentabilidade na indústria têxtil ao explorar a reciclagem de resíduos, abrangendo descoloração eficaz, regeneração de celulose e aprimoramento de propriedades de filamentos, contribuindo para a economia circular e inovação na indústria têxtil.

Palavras-chave: Resíduos têxteis coloridos. Dissolução de celulose. Líquido iônico. Funcionalização. Sustentabilidade.

ABSTRACT

The growing demand for textile products represents an environmental and resource challenge, positioning the textile industry as the second largest polluting sector. The textile production process encompasses several steps, generating a variety of waste. In this context, this study proposes to value cotton waste from the textile industry. Specifically, waste from textile the brushing process was used, a solid by-product dyed with synthetic dyes and sent to landfills due to the risks of incineration. This residue, being 100% cellulosic, can be recycled through the regeneration of cellulose, the main fiber manufactured from a renewable source. From this perspective, the central objective is to obtain regenerated cellulose films and filaments using ionic liquids (ILs) with the use of dyed cotton fibrils from the furrier. First, the reductive and enzymatic chemical discoloration of cotton waste dyed with reactive dye was investigated. The results showed that the optimization of chemical bleaching conditions reached a Berger degree of 50.5 ± 3.5 , reaching 77% bleaching efficiency. However, with the enzyme laccase, the discoloration process was not successful. Another aspect of the study involved obtaining regenerated cellulose films from green and discolored waste. The dissolution of cellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [EMIM]Cl occurred at temperatures of 110, 120 and 130 °C. The optimal dissolution temperature was 110 °C. The films obtained preserved the original color of the samples, eliminating the need for additional dyeing when using dyed fibrils. The regenerated films showed uniform morphology and transformation from cellulose I to II, but with lower thermal stability due to reduced crystallinity. These films contribute to the circular economy and reduce waste in the textile industry. In a third study, attention turned to the manufacture of regenerated cellulose yarns using [EMIM]Cl, together with the co-solvents DMSO and DMF, in concentrations of 15%, 30% and 50% in relation to the mass of IL. The process using 30% DMSO resulted in filaments with superior mechanical performance. The filaments were then subjected to functionalization with zinc oxide (ZnO) in the proportions of 5%, 10%, 15% and 20%. The inclusion of ZnO revealed significant improvements in mechanical properties, especially the concentration of 10% ZnO. In activity potential antimicrobial analysis against *E. coli*, only concentrations of 10% and 20% of ZnO showed antimicrobial potential. The filaments produced exhibited characteristics that demonstrate their potential for high-value applications. These combined studies promote sustainability in the textile industry by exploring waste recycling, encompassing effective decolorization, pulp regeneration and enhancement of filament properties, contributing to the circular economy and innovation in the textile industry.

Keywords: Colored textile waste. Cellulose dissolution. Ionic liquid. Functionalization. Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Classificação das fibras têxteis e exemplos.	20
Figura 2 Estrutura química da celulose.	21
Figura 3 Estrutura morfológica da fibra de algodão.	22
Figura 4 Estrutura química do corante Reactive Red 195.	27
Figura 5 Máquina peluciadeira de ação única.	29
Figura 6 Esquema do processo de produção de fibras de viscose.	31
Figura 7 Esquema do processo liocel / NMMO.	32
Figura 8 Classificação dos líquidos iônicos.	33
Figura 9 Anel de imidazol com posição numerada.	34
Figura 10 Esquema da dissolução de modelos de celulose cristalina com [AMIM]Cl e [EMIM]Cl.	36
Figura 11 Mecanismo de formação de estruturas durante o processo de regeneração da celulose em solução aquosa.	39
Figura 12 Imagens das amostras do resíduo verde descolorido quimicamente.	52
Figura 13 Gráfico das interações de variáveis entre Na ₂ S ₂ O ₄ e Tempo.	54
Figura 14 Aplicação da desejabilidade para otimizar o branqueamento.	56
Figura 15 Fotografia do (a) resíduo verde e (b) algodão verde descolorida no ponto ótimo. ...	56
Figura 16 Aspecto das amostras de resíduo de algodão verde após ensaio de descoloração enzimática com lacase.	58
Figura 17 Imagens microscópicas ópticas da dissolução do resíduo verde, resíduo descolorido, e algodão hidrófilo a 110 °C em 5x e 50x ampliação.	67
Figura 18 Imagens microscópicas ópticas da dissolução do resíduo verde a 120 °C em 5x e 50x ampliação.	67
Figura 19 Imagens microscópicas ópticas da dissolução do resíduo verde a 130 °C em 5x e 50x ampliação.	68
Figura 20 Intumescimento da fibra de algodão decorrente o processo de dissolução com L.I., salientando-se as observações de (a) disco, (b) balão e (c) fita helicoidal.	70
Figura 21 Imagens dos filmes regenerados após dissolução nas cores (a) verde, (b) descolorido e (c) algodão hidrófilo.	71
Figura 22 Imagens de MEV da superfície e seção transversal dos filmes regenerados do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo.	73

Figura 23 Grau de polimerização das amostras de resíduos e algodão hidrófilo (COH) e seus respectivos filmes regenerados.	75
Figura 24 Padrões de DRX das amostras de resíduos e algodão hidrófilo e seus respectivos filmes regenerados.	77
Figura 25 Imagens FTIR das amostras de resíduo verde e seu respectivo filme regenerado. ...	78
Figura 26 Imagens FTIR das amostras de resíduo descolorido e seu respectivo filme regenerado.	79
Figura 27 Imagens FTIR das amostras de algodão hidrófilo e seu respectivo filme regenerado.	79
Figura 28 Imagens TG das amostras originais e seus filmes regenerados	80
Figura 29 Imagens DTG das amostras originais e seus filmes regenerados	81
Figura 30 Imagens DSC das amostras de resíduos e algodão hidrófilo e seus respectivos filmes regenerados.	84
Figura 31 Esquema do processo de obtenção do filamento regenerado.	89
Figura 32 Esquema modificado do processo de obtenção do filamento regenerado.	94
Figura 33 Fotografias dos filamentos regenerados com 30% de DMSO nas cores (a) verde, (b) descolorido e (c) algodão hidrófilo.	96
Figura 34 Imagens de MEV da superfície e seção transversal dos filamentos regenerados do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo nos cossolventes DMSO e DMF, os números em cada amostra corresponde às frações mássica de cossolvente.	97
Figura 35 Grau de polimerização das amostras de filamentos do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo nos cossolventes DMSO e DMF, os números em cada amostra corresponde às frações mássica de cossolvente.	100
Figura 36 Filamento regenerado funcionalizado com 10% de ZnO.	104
Figura 37 Imagens de MEV da superfície e seção transversal dos filamentos regenerados funcionalizados com diferentes concentrações de ZnO.	105
Figura 38 Imagens TG e DTG dos filamentos sem funcionalização e com 10% de ZnO.	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra. .26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tricromia de corante reativo cor verde do resíduo 100% algodão da felpadeira.	47
Tabela 2 Níveis reais das variáveis estudadas e matriz de desenho experimental.	48
Tabela 3 Níveis codificados das variáveis estudadas e matriz de planejamento experimental fatorial 2 ³ completa com ponto central.	49
Tabela 4 Ensaio realizado na descoloração enzimática com lacase.	50
Tabela 5 Medições do grau de branco (grau Berger) dos testes de descoloração reductiva, variando-se as concentrações Na ₂ S ₂ O ₄ e NaOH e tempo.	51
Tabela 6 Efeito das variáveis estudadas sobre a descoloração obtidos da análise estatística. ...	53
Tabela 7 ANOVA do planejamento experimental fatorial 2 ³ completo com ponto central.	55
Tabela 8 Temperatura do início da degradação (T _i), temperatura final da degradação (T _f), temperatura do pico de degradação (T _p), perda de massa (%) e rendimento de massa a 600 °C (%).	82
Tabela 9 Siglas atribuídas aos filamentos regenerados e as condições de tipo de concentração de cossolventes empregados.	89
Tabela 10 Propriedades mecânicas dos filamentos regenerados do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo nos cossolventes DMSO e DMF, os números em cada amostra corresponde às frações mássica de cossolvente.	102
Tabela 11 Propriedades mecânicas dos filamentos funcionalizados com óxido de zinco em diferentes concentrações do resíduo verde.	107
Tabela 12 Comportamento antimicrobiano de amostras de filamentos funcionalizados sobre Escherichia coli (ATCC 25922).	110

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo Geral	17
1.1.2 Objetivos Específicos	18
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 FIBRAS E ESTRUTURAS TÊXTEIS	19
2.2 FIBRAS CELULÓSICAS	21
2.3 BENEFICIAMENTO DE FIBRAS CELULÓSICAS	24
2.3.1 Beneficiamento secundário	25
2.3.2 Beneficiamento terciário	28
2.4 FIBRAS DE CELULOSE REGENERADA	29
2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS	32
2.6 DISSOLUÇÃO DA CELULASE COM LÍQUIDOS IÔNICOS	35
2.7 REGENERAÇÃO DA CELULOSE	37
2.8 CELULOSE REGENERADA FUNCIONALIZADA	40
2.9 MÉTODOS DE DESCOLORAÇÃO	42
3. DESCOLORAÇÃO DE RESÍDUO DE ALGODÃO COLORIDO POR MEIO DOS MÉTODOS OXIDATIVO E ENZIMÁTICO	46
3.1 INTRODUÇÃO	46
3.2 METODOLOGIA	47
3.2.1 Materiais e Equipamentos	47
3.2.2 Descoloração por Tratamento Químico	48
3.2.3 Descoloração por Tratamento Enzimático	49
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
3.3.1 Descoloração por Tratamento Químico	51
3.3.2 Descoloração por tratamento Enzimático	57
3.4 CONCLUSÃO	58
4 OBTENÇÃO DE FILME DE CELULOSE REGENERADA A PARTIR DE RESÍDUOS COLORIDOS DE PELUCIADEIRA DISSOLVIDA COM LÍQUIDO IÔNICO	60

4.1	INTRODUÇÃO.....	60
4.2	METODOLOGIA.....	61
4.2.1	Materiais.....	61
4.2.2	Dissolução e Regeneração da Celulose.....	61
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
4.2.4	Grau de Polimerização (DP).....	62
4.2.4.1	<i>Hidrólise.....</i>	<i>62</i>
4.2.4.2	<i>Viscosidade de Soluções de Algodão.....</i>	<i>63</i>
4.2.4.3	<i>Grau de Polimerização (DP).....</i>	<i>64</i>
4.2.5	Difração de Raios-X (DRX).....	64
4.2.6	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	65
4.2.7	Análise Termogravimétrica (TG).....	65
4.2.8	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	65
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.3.1	Dissolução da Celulose.....	66
4.3.2	Regeneração da Celulose.....	71
4.3.3	Propriedades Morfológicas.....	72
4.3.4	Grau de Polimerização (DP).....	73
4.3.5	Difração de Raios-X (DRX).....	76
4.3.6	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	78
4.5.6	Análise termogravimétrica (TG).....	80
4.5.7	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	82
4.4	CONCLUSÃO.....	84
5	FILAMENTOS DE CELULOSE REGENERADA FUNCIONALIZADOS COM ZnO OBTIDO POR FIAÇÃO À ÚMIDO EM SISTEMA LÍQUIDO IÔNICO/COSOLVENTES A PARTIR DE RESÍDUO COLORIDO DE ALGODÃO...86	
5.1	INTRODUÇÃO.....	86
5.2	METODOLOGIA.....	88
5.2.1	Materiais.....	88
5.2.2	Dissolução e Regeneração da Celulose.....	88
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	90
5.2.3	Grau de Polimerização (DP).....	90
5.2.3.1	<i>Hidrólise.....</i>	<i>90</i>

5.2.3.2	<i>Viscosidade de Solução de Algodão</i>	90
5.2.3.3	<i>Grau de Polimerização</i>	92
5.2.5	Propriedades Mecânicas	92
5.2.6	Densidade linear	92
5.2.7	Funcionalização	93
5.2.8	Análise Termogravimétrica (TG)	94
5.2.9	Análise Antimicrobiana	94
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.3.1	Filamentos Regenerados	95
5.3.2	Propriedades Morfológicas	97
5.3.3	Grau de Polimerização (DP)	100
5.3.4	Propriedades Mecânicas	101
5.3.5	Filamentos Funcionalizados	104
5.3.5.1	<i>Propriedades Mecânicas</i>	106
5.3.5.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	108
5.3.5.3	<i>Análise Antimicrobiana</i>	109
5.4	CONCLUSÃO.....	111
6	CONCLUSÃO	113
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A: Material suplementar para o item 3.2.2	137
	APÊNDICE B: Material suplementar para o item 4.3.3	138
	APÊNDICE C: Publicações	154

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um papel importante no desenvolvimento econômico, social e cultural no cenário mundial. A produção global de fibra têxtil em 2020 foi de 109 milhões de toneladas. As fibras naturais, principalmente o algodão, representam cerca de 30 % desta produção (TEXTILE EXCHANGE, 2021). A fibra de algodão é a segunda fibra mais importante quando relacionada ao volume de produção, pois 27 milhões de toneladas são produzidas por ano (THE WORLD COUNTS, 2022). Nos últimos anos, o Brasil tem se mantido entre os cinco maiores produtores mundiais de algodão, ao lado de países como China, Índia, EUA e Paquistão (ABRAPA, 2022). O Brasil também se destaca por ter a maior cadeia têxtil completa do Ocidente, tendo em sua cadeia desde a produção das fibras, como a plantação de algodão, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e forte varejo (ABIT, 2022).

A fibra de algodão, considerada a fibra natural mais importante do mundo, é uma fibra composta principalmente de celulose (aproximadamente 90 %) e outros compostos não celulósicos, que variam de acordo com a variedade do algodão e as condições de cultivo (YU, 2015). A versatilidade da fibra de algodão tornou-a amplamente utilizada, tendo aplicações, por exemplo, no setor de vestuário, devido ao conforto e facilidade de lavagem, cujas peças que mais utilizam algodão são camisas e calças. No setor de doméstico, a absorção de umidade do algodão o torna um excelente material para tecidos e, em produtos industriais, está presente em lonas, encadernações, fitas e zíperes, por exemplo (RANA *et al.*, 2014a; YU, 2015).

Apesar da fibra de algodão ser considerada sustentável, por ser renovável e biodegradável (7 meses a 20 anos para degradação), esta apresenta impactos ambientais associados desde o seu cultivo até o descarte final dos resíduos. Estima-se que mundialmente cerca de 95% dos produtos e resíduos de algodão são depositados em aterro sanitário ou são incinerados (LIU, W. *et al.*, 2019). A produção de resíduos têxteis contendo algodão é volumosa, sobretudo na região do Vale do Itajaí, Santa Catarina, tendo em vista que a região constitui um dos mais importantes polos têxteis do Brasil.

O resíduo utilizado nesta pesquisa consiste em um resíduo fibroso sólido oriundo do processo de felpagem de moletons tingidos. Normalmente, esses resíduos são destinados a aterros sanitários devido à presença de corantes reativos sintéticos. No entanto, considerando que o resíduo é composto por 100% de algodão, é possível realizar a reciclagem química visando a obtenção de fibras celulósicas regeneradas. Vale ressaltar que a literatura registra

poucos estudos envolvendo resíduos têxteis quando relacionado a fibras de celulose regenerada, sendo a maioria relacionados a resíduos pós-consumo (DE SILVA; BYRNE, 2017; SUN *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2021), evidenciando assim, o potencial ainda não explorado deste resíduo de produção.

A fibra de celulose regenerada atualmente é produzida a partir de celulose natural quimicamente dissolvida, provenientes de matérias-primas como polpa de madeira e linter de algodão (JIANG, X. *et al.*, 2020). A fibra de celulose regenerada apresenta propriedades semelhantes ao algodão, como toque macio, boa tingibilidade, versatilidade, além de ter como vantagem a disponibilidade de matéria-prima, sem depender dos efeitos da sazonalidade do algodão (ELSAYED *et al.*, 2020).

O processamento da celulose é complexo, visto que a celulose não se dissolve em solventes comuns, devido à sua forte rede de ligação de hidrogênio. No entanto, existem métodos derivativos e não-derivativos para dissolução da celulose (JIANG, G. *et al.*, 2018; OLSSON; WESTMAN, 2012). O processo de viscose é o sistema derivativo mais utilizado para produzir fibras celulósicas regeneradas. (MANIAN; PHAM; BECHTOLD, 2018; SAYYED; DESHMUKH; PINJARI, 2019). Porém, apesar de resultar em fibras com propriedades atrativas, o processamento da viscose gera grande emissão de CS₂ e H₂S, representando sérios riscos ambientais e de saúde (QIU *et al.*, 2018). A fibra de liocel é produzida pela dissolução direta da celulose através do solvente não-derivativo N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO) (CHEN, J., 2015). A vantagem ambiental do processo de liocel, torna-o o único processo comercializado como alternativa sustentável ao processo de viscose. O processo de produção liocel com NMMO também apresenta algumas desvantagens, como reações secundárias oxidativas, instabilidade térmica ou necessidade de altas temperaturas (150 °C) para o processo de dissolução (SAYYED; DESHMUKH; PINJARI, 2019; ZHANG *et al.*, 2018).

Devido às limitações mencionadas, tanto do processo da viscose como do processo de liocel, novos solventes para a dissolução da celulose estão em constante desenvolvimento. Neste contexto, os líquidos iônicos (LIs) foram identificados como poderosos solventes de dissolução diretos para a celulose (LETHESH *et al.*, 2020). Os LIs podem ser definidos como sais fundidos ou mesmo eletrólitos líquidos com pontos de fusão abaixo de 100 °C; uma das suas principais características é que suas propriedades físicas podem ser ajustadas pela seleção de íons e cátions de acordo com a aplicação desejada (HERMANUTZ *et al.*, 2019a). Além disto, os LIs apresentam propriedades inerentes, como baixa pressão de vapor, elevada

estabilidade química e propriedades de solvente ajustáveis (MICHUD *et al.*, 2016). No caso da celulose, a alta força iônica dos LIs permite a quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares das cadeias. Acredita-se que, para o processo de dissolução, tanto o ânion quanto os cátions estejam envolvidos, sendo que, o ânion influencia na dissolução e o cátion no processo de solvatação (PINKERT *et al.*, 2009). Dentre diversos tipos de LIs, geralmente os LIs imidazólicos são os mais empregados devido às suas propriedades físico-químicas e suas fortes interações com ligações de hidrogênio da celulose (VERMA *et al.*, 2019).

Considerando uma série de estudos que abordam o processo de dissolução da celulose com LIs utilizando linter de algodão ou celulose de madeira como matéria-prima (ABDULKHANI *et al.*, 2013; AMINI *et al.*, 2023; ISIK; SARDON; MECERREYES, 2014; MA *et al.*, 2021a). Este estudo busca propor uma alternativa mais sustentável ao utilizar resíduos têxteis tingidos de algodão provenientes do processo de felpagem. Essa abordagem busca valorizar um resíduo com pouco interesse no mercado, ao mesmo tempo em que promove a sustentabilidade. Dessa forma, pretende-se explorar essa fonte alternativa de matéria-prima para a dissolução de celulose com LI, com o objetivo de obter filmes e filamentos de celulose regenerada. O intuito é explorar essa fonte alternativa para obter um material têxtil com um forte apelo ambiental, a fim de produzir filmes e filamentos de celulose regenerada. Ao utilizar esses resíduos como fonte sustentável de celulose, o estudo busca alcançar diversos objetivos importantes. Como entender o mecanismo de dissolução da celulose ao utilizar resíduos tingidos com corantes reativos, podendo obter informações importantes sobre a viabilidade e eficiência desse processo.

Portanto, este estudo preenche uma lacuna na literatura ao explorar uma fonte alternativa de matéria-prima para a obtenção de fibras celulósicas regeneradas. Além disso, contribui para o avanço da pesquisa em solventes mais sustentáveis na dissolução da celulose na indústria têxtil. Essa abordagem promissora pode trazer benefícios substanciais em termos de sustentabilidade e redução do impacto ambiental associado à produção têxtil.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo geral o desenvolvimento de filmes e filamentos de celulose regenerada a partir de resíduos de algodão tingido provenientes do processo de felpagem de moletom utilizando líquido iônico como solvente.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) Avaliar o grau branco das amostras descoloridas por meio do método oxidativo, utilizando um planejamento experimental.
- b) Avaliar o potencial de descoloração pelo do método enzimático, utilizando a enzima lacase.
- c) Estudar a influência da cor na dissolução da celulose contida no resíduo verde em diferentes temperaturas pela microscopia óptica de luz polarizada e na regeneração da celulose.
- d) Investigar o impacto da coloração dos filmes nas suas propriedades químicas, físicas e morfológicas.
- e) Analisar o efeito da variação na concentração dos cossolventes dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF) nas propriedades dos filamentos de celulose regenerada verde e descolorido.
- f) Avaliar a influência da funcionalização do filamento com óxido de zinco nas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas e antimicrobianas.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado em 6 capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma fundamentação teórica sobre as fibras e estruturas têxteis, as fibras celulósicas e fibras de celulose regenerada, assim como o solvente de dissolução (líquidos iônicos), o processo de dissolução com líquidos iônicos e a regeneração da celulose. Como os resíduos utilizados nesta pesquisa são tingidos, é apresentada uma fundamentação sobre corantes têxteis, a descoloração química e o possível uso da enzima lacase para pré-tratamento de descoloração. Os resultados desta pesquisa estão documentados em formato de artigo. O capítulo 3, é apresentado o artigo referente ao processo de descoloração oxidativa e enzimática do resíduo. O artigo relativo à dissolução e regeneração da celulose em forma de filme é apresentado no capítulo 4. O capítulo 5, é relacionado à obtenção dos filamentos regenerados, bem como, sua funcionalização com óxido de zinco. A conclusão do trabalho está apresentada no capítulo 6.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

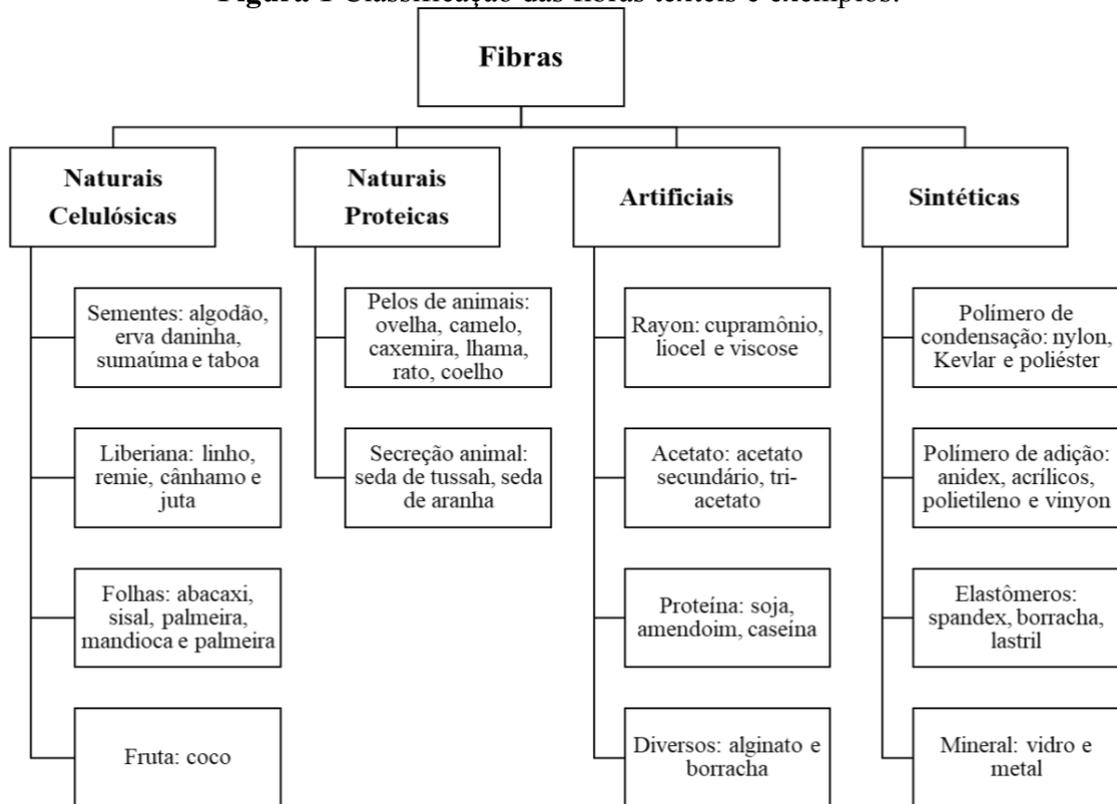
2.1 FIBRAS E ESTRUTURAS TÊXTEIS

Uma fibra têxtil é uma unidade de matéria, natural ou manufaturada, formando a base de tecidos e outras estruturas têxteis e possui um comprimento característico de pelo menos 100 vezes o seu diâmetro. As fibras são fiadas em fios e transformadas em tecido/ malha por diferentes processos, como tecelagem, malharia, trançado e feltragem. Os principais requisitos para que as fibras sejam fiadas em fios são um comprimento adequado para fiação, flexibilidade, coesão e resistência. Outras propriedades importantes são elasticidade, finura, uniformidade, durabilidade e brilho (QIN, 2016).

A disponibilidade de inúmeros tipos de fibras proporciona aos produtos uma ampla gama de características estruturais, resultando em muitas propriedades físicas e químicas que contribuem para o desempenho dos produtos finais (ELMOGAHZY, 2020). A qualidade e propriedade das fibras têxteis dependem da composição química e do processo de formação/produção, podendo ocorrer modificações voluntárias ou involuntárias e tratamento específicos de acabamento. Deste modo, as fibras são caracterizadas por suas propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas (FREUDENBERG, 2016).

Dentro os dois grandes grupos de classificação, existem dois tipos principais de fibras: os filamentos (contínuas) e as fibras descontínuas. Os filamentos são fibras de comprimento indefinido e geralmente são combinados e torcidos para formar os fios. Já as fibras descontínuas possuem comprimento limitado e muito mais curto, sendo fiadas para formar os fios (CHERIF, 2016; SINCLAIR, 2015). A partir dos filamentos e fibras descontínuas que é formado o fio, no qual, dará forma à um tecido, malha ou não tecido (HOUCK; SIEGEL, 2015).

As fibras têxteis podem ser classificadas por diversos sistemas. Em 1960, a Lei de Identificação de Produtos de Fibras Têxtil entrou em vigor e, com base nessa Lei, a Figura 1 apresenta um resumo baseado na origem principal da fibra, que pode ser natural, artificial ou sintética (KARMAKAR, 1998).

Figura 1 Classificação das fibras têxteis e exemplos.

Fonte: Adaptado de Karmakar, 1998.

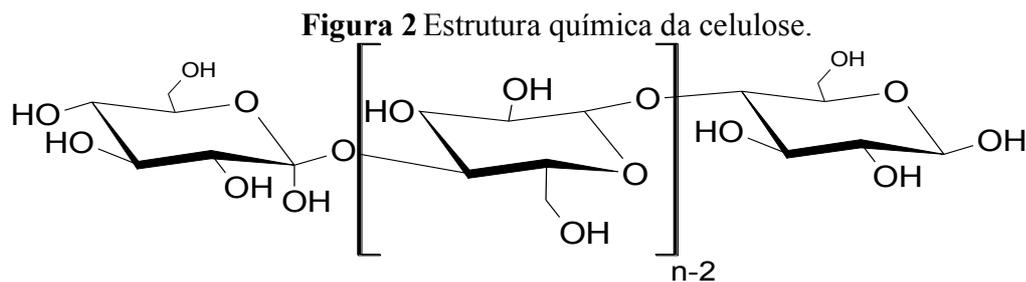
As fibras naturais podem ser de fontes celulósicas, como algodão, linho e juta, ou de fontes proteicas, incluindo lã e seda. As fibras manufaturadas são divididas em duas categorias: artificiais ou regeneradas e fibras sintéticas (ELMOGAHZY, 2020).

As fibras artificiais ou regeneradas são produzidas por meio de matérias primas de origem vegetal, animal ou mineral por diferentes processos químicos. As fibras artificiais de origem vegetal são viscose ou rayon, que são obtidas da madeira; acetato de celulose ou triacetato, que é produzido a partir de diferentes fontes celulósicas. E as fibras de origem animal incluem por exemplo a fibra de quitosana, que vem da quitina, o qual é extraída a partir do exoesqueleto de crustáceos (ACHAW; DANSO-BOATENG, 2021).

Já as fibras sintéticas são produzidas a partir de polímeros sintetizados quimicamente, como os de origem petroquímica. Deste modo, devido à grande diversidade de polímeros disponíveis, as fibras sintéticas apresentam diferentes propriedades. Entre as fibras sintéticas mais conhecidas estão as de poliéster, acrílico e poliamida, que apresentam uma ampla variedade de aplicações em moda e vestuário (DEOPURA; PADAKI, 2015).

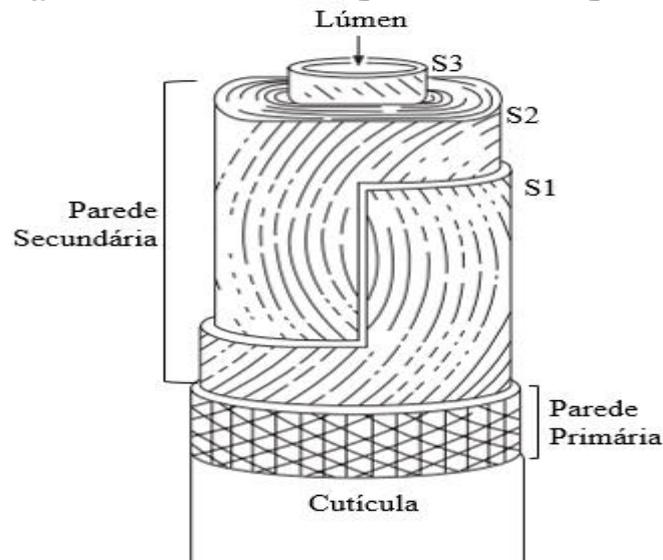
2.2 FIBRAS CELULÓSICAS

A celulose é o biopolímero natural mais abundante da Terra, sendo, um recurso renovável e biodegradável (DISSANAYAKE *et al.*, 2018). A estrutura da celulose ocorre por meio da união de moléculas de β -glicose, por ligações β -1-4-glicosídicas, apresentando uma estrutura linear, não ramificada e paracristalina. Uma cadeia de celulose varia de acordo com o grau de polimerização, que é o número de unidades de glicose repetidas. O grau de polimerização (DP) pode variar de vinte para celulose sintetizada em laboratório para até mais de dez mil na celulose bacteriana (ACHARYA; HU; ABIDI, 2021; PINKERT *et al.*, 2009). O grau de polimerização é um dos fatores que influencia a resistência mecânica das fibras de celulose. Quanto maior o DP, mais forte a fibra. Um grau típico de polimerização para uma fibra de celulose nativa é de cerca de 10.000 e para celulose regenerada é em torno de 500 (YU, 2015). A estrutura química da celulose é demonstrada na Figura 2.



A celulose é o material estrutural dos vegetais e também pode ser produzida por algumas bactérias e organismos marinhos. As fibras de algodão são a forma de obtenção mais pura da celulose vegetal (CIECHAŃSKA; WESOŁOWSKA; WAWRO, 2009). A composição química das fibras de algodão cru é principalmente de celulose (88,0 – 96,5%) e o restante de não celulósicos, como proteínas (1,0 – 1,9%), ceras (0,4 – 1,2%), pectinas (0,4 – 1,2%), inorgânicos (0,7 – 1,6%) e outras substâncias (0,5 – 8,0%) (GORDON; HSIEH, 2007). A fibra de algodão tem uma estrutura fibrilar que consiste em uma parede primária, uma parede secundária, cutícula e lúmen. A estrutura morfológica da fibra de algodão é representada na Figura 3.

Figura 3 Estrutura morfológica da fibra de algodão.



Fonte: Adaptado de Gordon; Hsieh, 2007.

A cutícula, camada mais externa, é um filme fino composto principalmente de gorduras, formando uma ‘pele’ na fibra de algodão. A parede primária é composta por materiais não celulósicos e celulose amorfa, em que as fibras estão dispostas em um padrão cruzado. A parede secundária, na qual é composta puramente de celulose cristalina, é altamente orientada e tem uma estrutura compacta com as fibras de celulose paralelas. O lúmen é um canal oco ao longo do comprimento da fibra, que fornece os nutrientes na fase de crescimento da planta (DOCHIA *et al.*, 2012; YU, 2015). As camadas externas apresentam grau de polimerização entre 2.000 e 6.000, já na parede secundária o grau de polimerização é aproximadamente 14.000. (GORDON; HSIEH, 2007).

Os grupos hidroxila livres presentes na macromolécula de celulose podem estar envolvidos em várias ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e, conseqüentemente dá origem a vários arranjos cristalinos ordenados. É sabido que existem pelo menos quatro polimorfos diferentes, chamados de celulose I, II, III e IV, cada polimorfo pode ser identificado por seu padrão de difração de raios X característicos (PÉREZ; SAMAIN, 2010). O polimorfo da celulose nativa, ou celulose I, é o que possui maior cristalinidade, pois todas as cadeias são orientadas paralelamente. A celulose I contém duas fases de cristal coexistentes, celulose I_{α} e I_{β} .

A estrutura da celulose I pode sofrer uma transição irreversível para a de celulose II a partir da celulose I_{α} e I_{β} , por meio do tratamento de hidróxido de sódio (mercerização) ou pela solubilização e recristalização (regeneração da celulose I), respectivamente (NAGARAJAN *et*

al., 2017). A mercerização é um processo utilizado para melhorar as propriedades de fios e tecidos naturais. Já o processo regeneração, regenera o polimorfo de celulose I em uma nova fibra de celulose II, denominada de celulose regenerada. Este processo é utilizado para produzir fibras de viscose ou de liocel, por exemplo (PÉREZ; SAMAIN, 2010). Ao contrário da celulose I, na celulose II as cadeias têm um arranjo antiparalelo e uma maior estabilidade termodinâmica, devido às extensas ligações de hidrogênio intrafolha (STONE, 2005).

A celulose III é obtida pelo tratamento de diamina de celulose I ou celulose II, sendo produzido a celulose III₁ e a celulose III₂, respectivamente. Quando estes materiais de celulose III₁ e a celulose III₂ são tratados em alta temperatura com glicerol formam-se celulose IV₁ e a celulose IV₂. O polimorfo de celulose IV foi relatado a partir de paredes de plantas primarias, mas pode ser uma forma mal ordenada de celulose I (BAGHAEI; SKRIFVARS, 2020; STONE, 2005). Em relação aos quatro polimorfos, a celulose I é a celulose naturalmente abundante, enquanto a celulose II é a celulose artificial mais utilizada (NAGARAJAN *et al.*, 2017).

As fibras celulósicas ocupam uma posição importante entre as matérias-primas para a indústria têxtil, pelo fato de ser a segunda fibra mais importante mundialmente, representando 30% da produção mundial de fibras (TEXTILE EXCHANGE, 2021). O algodão é produzido a partir de plantas do gênero *Gossypium* sp. e cultivado em regiões tropicais e subtropicais, como América do Norte e do Sul, Turquia, Índia e África. As espécies *Gossypium hirsutum* e *Gossypium barbadense*, nativas das Américas, são as que produzem quase todo o algodão comercial (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009). O algodão cresce dentro de uma vagem ou cápsula de sementes em desenvolvimento. Após a colheita, as fibras de algodão passam por tratamentos físicos e químicos para remover as substâncias não celulósicas e obter um teor de celulose na fibra superior a 99%. Para que as fibras estejam adequadas para a fiação têxtil, são realizados testes de qualidade, nos quais, é avaliado o comprimento da fibra, uniformidade do comprimento, teor de fibra curta, resistência da fibra, finura, maturidade e cor da fibra. A qualidade da fibra é que vai determinar o valor comercial (NEGM; SANAD, 2020).

A fibra de algodão tem muitas propriedades atrativas, como boa absorção de água. Isso significa que vestuários de algodão mantêm a temperatura corporal proporcionando conforto e respirabilidade. Outras propriedades estão associadas ao algodão, por exemplo, excelente resistência aos álcalis, aparência agradável, custo moderado e durabilidade. Estas propriedades possibilitam aplicações em diferentes segmentos, como para produzir vestuários em geral, artigos para decoração doméstica e produtos industriais (KADOLPH *et al.*, 2017; RANA *et al.*, 2014a; YU, 2015).

2.3 BENEFICIAMENTO DE FIBRAS CELULÓSICAS

As fibras celulósicas são amplamente utilizadas na indústria têxtil, por apresentarem características como hidrofiliçidade, conforto e biodegradabilidade. Para melhorar as propriedades dos produtos têxteis as fibras celulósicas passam por processos de beneficiamento (EID; IBRAHIM, 2021). O processo de beneficiamento têxtil consiste em várias etapas e é subdividido em três grandes grupos: beneficiamento primário, relacionado ao preparo do substrato; beneficiamento secundário, que confere cor e beneficiamento terciário, onde ocorrem os acabamentos finais (AGUIAR, 2022).

Para preparar o substrato para o tingimento e obter bons resultados é necessário retirar as impurezas contidas nas camadas mais externas das fibras de algodão, como óleos e pectina. Durante a formação de tecidos, há também contaminações com óleo de máquina e graxa, e como consequência, todas essas impurezas proporcionam características hidrofóbicas (IMRAN *et al.*, 2015). O processo de purga é responsável pela remoção destas impurezas, realizando a limpeza das fibras, sendo que, em geral, é realizada com solução alcalina cáustica em alta temperatura (JOSHI *et al.*, 2013; SAWADA; TOKINO; UEDA, 1998). O percentual de remoção de impurezas é dependente das condições do processo (IMRAN *et al.*, 2015).

No processo de purga, a solução alcalina penetra nas fibras provocando o inchamento das fibras e diminuindo a cristalinidade, resultando em uma estrutura interna mais aberta e acessível. A remoção das impurezas e a abertura da fibra aumentam a absorção de água devido à formação de vazios dentro da fibra. O processo de purga modifica as propriedades físicas, resultando em uma superfície mais brilhante e cilíndrica, porém não altera a estrutura molecular da celulose (D'SILVA; HARRISON; HORROCKS, 2000; JOSHI *et al.*, 2013).

A fibra de algodão, nos substratos têxteis, mesmo após a purga, ainda contém coloração natural amarelada, que está relacionada aos pigmentos de flavonoides e proteínas (KARMAKAR, 1998). Esta coloração influencia na qualidade do processo de tingimento. Deste modo, para obter um substrato com coloração clara que proporcione um tingimento uniforme, é necessário realizar o pré-tratamento de branqueamento (FAROOQ *et al.*, 2013). O objetivo do branqueamento é produzir substratos brancos destruindo a matéria corante. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é o agente de branqueamento oxidativo mais usado nos processos industriais (EREN, 2018).

O branqueamento com peróxido de hidrogênio requer um meio alcalino, normalmente NaOH, pois além de ser um agente ativador, o uso de NaOH causa o inchaço das fibras de

algodão melhorando a difusão e penetração do peróxido de hidrogênio (WANG, N. *et al.*, 2020). O peróxido de hidrogênio libera o íon peridroxila (HO_2^-) em meio aquoso, atuando como agente de branqueamento. Esse processo geralmente é realizado a 95-98 °C por 30-60 min em pH ideal de 10,5-10,8 (KARMAKAR, 1998; WANG, N. *et al.*, 2020). Os parâmetros de branqueamento, como tempo, temperatura e concentração dos produtos químicos, estão interrelacionados (TOPALOVIC *et al.*, 2007).

O algodão hidrófilo destinado à comercialização para fins médicos e hospitalares passa somente pelos procedimentos de purga e pré alvejamento. Por outro lado, os demais substratos destinados a serem coloridos, após passarem pelos estágios de pré-tratamento durante o processo de beneficiamento inicial, estão prontos para receber a coloração de maneira uniforme e eficaz.

2.3.1 Beneficiamento secundário

A produção de têxteis coloridos é uma das tecnologias básicas da civilização humana, podendo os têxteis receberem cor de corantes ou pigmentos. Os corantes têxteis, segundo *The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures* (ETAD), são compostos orgânicos coloridos ou fluorescentes, capazes de transmitirem cor a um substrato por absorção seletiva da luz, são solúveis e/ou passam por um processo de aplicação que, temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solução e retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes (COLOUR INDEX). Já os pigmentos segundo a *Color Pigments Manufactures Association* (CPMA), são sólidos orgânicos ou inorgânicos coloridos, pretos, brancos ou fluorescentes que normalmente são insolúveis e são geralmente dispersos em veículos ou substratos para aplicação (COLOUR INDEX).

A classificação dos corantes têxteis é definida pela estrutura química ou pelo modo que é fixado a fibra têxtil. A estrutura química é baseada na natureza do grupo cromóforo. Grupos cromóforos são grupos insaturados de átomos, sendo a estrutura responsável pela coloração apresentada pelo corante (ZANONI; YANAMAKA, 2016). Os cromóforos mais comuns são os grupos nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), tiocarbonil ($-\text{C}=\text{S}$), carbonil ($-\text{C}=\text{O}$), assim como os alcenos ($-\text{C}=\text{C}-$) (BENKHAYA; SOUAD; HARFI, 2020). Além dos grupos cromóforos, os corantes possuem em sua estrutura grupos auxocromos e antiauxocromos. Os grupos auxocromos, ou doadores de elétrons, permitem a fixação dos corantes à fibra e podem

modificar a cor do corante. Os grupos antiauxocromos são receptores de elétrons e também participam no deslocamento da absorção do espectro visível do corante, estes correspondem a matriz do corante (BENKHAYA; SOUAD; HARFI, 2020; ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Os corantes sintéticos azo são os mais utilizados e representam mais de 60% do total de corantes (BENKHAYA; SOUAD; EL, 2020). Estes corantes são caracterizados pelo grupamento azo (-N=N-) e estão ligados principalmente ao anel de benzeno, naftaleno, heterociclos aromáticos ou grupos alifáticos (BERRADI *et al.*, 2019; ZANONI; YANAMAKA, 2016). De acordo com o número de grupamentos azo, estes corantes podem ser descritos como monoazo, disazo, trisazo etc. Os corantes azo geralmente possuem um grupo químico capaz de formar ligações covalentes com os substratos têxteis (BENKHAYA; SOUAD; EL, 2020).

Outro método de classificar os corantes é de acordo com o método de aplicação à fibra, estando diretamente relacionado ao tipo de fibra empregada. Este método apresenta a vantagem de ser o sistema adotado pelo *Colour Index*. Neste sistema o nome genérico do índice™ de cores está relacionado com o processo de aplicação e o número de constituição do índice™ de cores está relacionado à estrutura química. Deste modo, a cada corante é atribuído um índice de cor, composto por um nome e um número de constituição química (COLOUR INDEX; ZANONI; YANAMAKA, 2016). Os principais grupos de corantes, classificados segundo o método de fixação à fibra são: corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, catiônicos, dispersos, pré-metalizados (mordentes), solventes e branqueadores (VELOSO, 2012; ZANONI; YANAMAKA, 2016). O Quadro 1 relaciona a classificação de alguns corantes com suas principais aplicações na indústria têxtil.

Quadro 1 Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra.

Tipos de Corantes	Principais substratos
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida
Ácidos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado
À Cuba	Algodão, viscose
Pré-metalizados	Lã, couro
Branqueadores ópticos	Aplicado a todas as fibras
Catiônicos	Lã, seda, algodão, couro e fibras acílicas

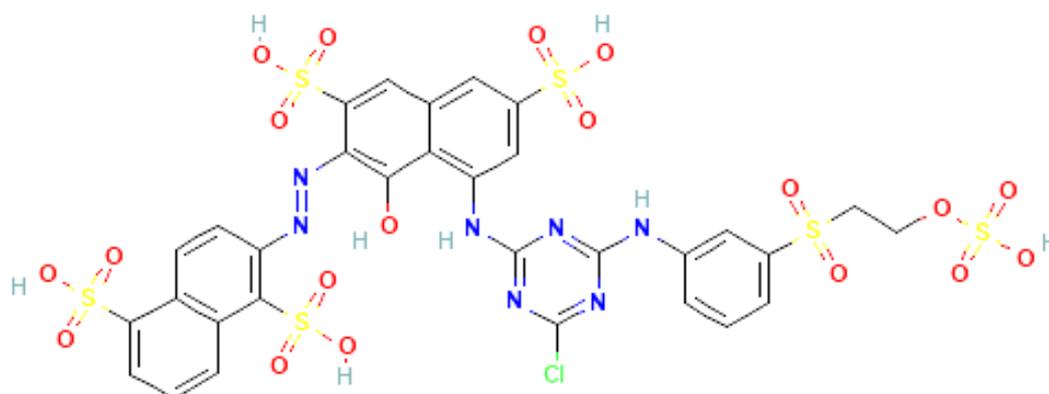
Fonte: Adaptado de Veloso, 2021; Zanoni; Yanamaka, 2016.

A fibra de algodão e outras fibras celulósicas são tingidas por mais de uma classe de corantes, sendo que cada classe apresenta seus próprios métodos de aplicação, vantagens e desvantagens (KOH, 2011). Os corantes reativos tornaram-se populares após a década de 1950, sendo umas das principais classes de corantes para tingir algodão devido à sua boa resistência a lavagem, tonalidades brilhantes e métodos versáteis de tingimento contínuos e descontínuos (BROADBENT, 2001).

Os corantes reativos formam ligações covalentes com o algodão, pois o corante possui grupos funcionais específicos que podem sofrer reações de adição ou substituição com os grupos OH, SH e NH₂ presentes nas fibras (HUNGER, 2003). Os corantes do tipo aditivo que incluem principalmente corantes de vinilsulfona, não geram nenhum subproduto durante a reação com o algodão ou água, seguem mecanismo de adição nucleofílica e são aplicados por meio de calor e pH alcalino (CHAKRABORTY, 2010). A reação de substituição nucleofílica ocorre nos grupos reativos à base de triazina, sendo os principais do tipo monoclorotriazina (tingimentos a quente) e diclorotriazina (tingimentos a frio) (CHATTOPADHYAY, 2011).

Em geral, a estrutura de um corante reativo contém três tipos de grupos funcionais, o grupo cromóforo responsável pela cor; o(s) grupo(s) reativo(s) que permite(m) que o corante reaja com o substrato e os grupos solubilizantes responsáveis pela solubilidade em água, grau de migração, substantividade e lavabilidade (CHAKRABORTY, 2010; CHATTOPADHYAY, 2011; SALEM, 2010). O corante Reactive Red 195 está presente na tricromia do resíduo verde, empregado neste estudo, deste modo, a estrutura química do corante é ilustrada na Figura 4.

Figura 4 Estrutura química do corante Reactive Red 195.



Fonte: National Center For Biotechnology Information, [s.d.].

Os corantes reativos podem conter em sua estrutura dois ou mais grupos reativos. Deste modo, são classificados em homobifuncionais, quando possuem dois grupos reativos iguais heterobifuncionais, quando possuem dois grupos reativos diferentes e o conjunto de corantes homo e hetero é denominado corantes bifuncionais (SALEM, 2010). Os corantes reativos bifuncionais apresentam a vantagem de alto grau de fixação, diminuindo a proporção de corantes perdidos em efluentes (KOH, 2011).

Os corantes reativos, desde que as ligações covalentes sejam estáveis, proporcionam tingimentos de boa a muito boa solidez à lavagem e a outros processos úmidos seguindo a norma NBR ISO 105-C06 de 08/2010 (LEWIS, 2011). O arranjo eletrônico estável dos corantes reativos possibilita boa resistência ao efeito de degradação da luz solar (CHATTOPADHYAY, 2011). Diferente das outras classes de corantes usados em substratos celulósicos, os corantes reativos tingem uma gama de tonalidades ampla, desde o preto até tons vibrantes e brilhantes, substituindo o uso de corantes direto para algodão (LEWIS, 2011).

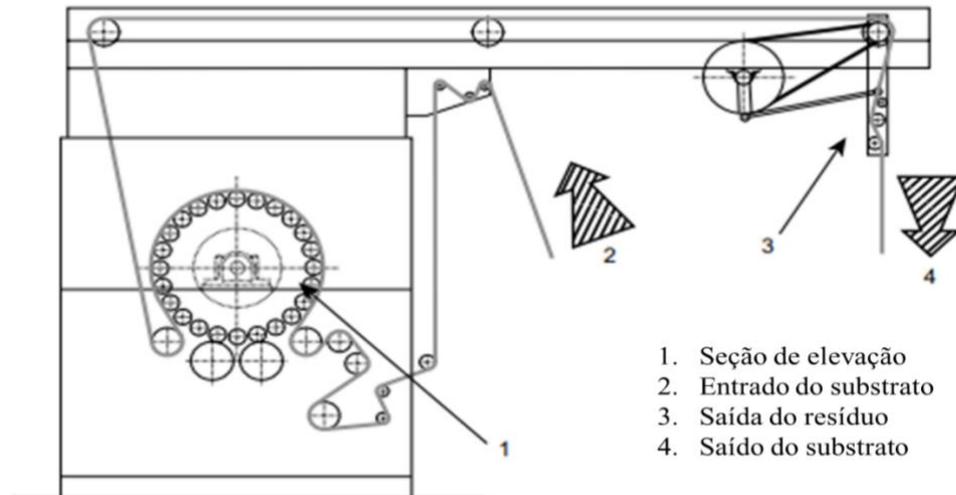
2.3.2 Beneficiamento terciário

Os processos de beneficiamento terciário são operações realizadas sobre o substrato têxtil visando melhorar características estéticas e funcionais após a etapa de coloração. Os acabamentos mecânicos promovem estabilidade dimensional e modificam o toque ou aparência do substrato (AGUIAR, 2022). A peluciadeira é uma máquina de acabamento mecânico para malhas, no qual, consiste em um processo que levanta as fibras da superfície da malha por meio de cilindros com agulhas muito finas que giram em alta velocidade, proporcionando uma camada de fibras salientes e fofas (KUO; LIN, 2019). Este processo têxtil é denominado felpagem.

Existem dois tipos de princípio de funcionamento da máquina, sendo um de ação simples (Figura 5), onde o substrato gira na direção oposta ao cilindro de elevação e um de ação dupla, no qual, o substrato gira na mesma direção em que o cilindro de elevação gira. O processo de pelúcia pode ocorrer em estado seco ou úmido, sendo que, para o algodão comumente é usado no estado úmido. No estado úmido as fibras são inchadas e menos rígidas, o que facilita o levantamento dos pelos. (CONWAY, 2016; LADCHUMANANANDASIVAM, 2008). Os principais parâmetros de processamento da máquina são a velocidade de rotação do cilindro, a rotação oposta/mesma do cilindro, a pressão exercida e a força de tração (KUO; LIN, 2019). As características obtidas com a felpagem são o aumento da quantidade de ar retido na malha,

aumentando assim o isolamento térmico e proporcionando um toque mais macio (CONWAY, 2016).

Figura 5 Máquina peluciadeira de ação única.



Fonte: Adaptado de Conway, 2016.

2.4 FIBRAS DE CELULOSE REGENERADA

A fibra de celulose regenerada utiliza como matéria-prima a celulose e apresenta aparência lisa e brilhante, e excelente capacidade de absorção de água. As principais fontes para as fibras de celulose regeneradas são os línters de algodão e as polpas celulósicas de alto grau de polimerização, também chamadas de polpas solúveis. As propriedades das fontes celulósicas utilizadas têm influência direta na qualidade das fibras de celulose regenerada (MENDES; PRATES; EVTUGUIN, 2021). Os artigos têxteis feitos a partir desta fibra são macios e apresentam alta absorção de umidade (CHEN, J., 2015).

As fibras de celulose regeneradas são aplicadas no setor têxtil de vestuário, como em vestidos, blusas e calças (ELSAYED *et al.*, 2020b). WU *et al.* (2019) desenvolveram um têxtil inteligente com a funcionalidade de resfriamento pessoal, a partir de fibras de celulose regeneradas contendo nanotubos de nitreto de boro (BNNS), obtendo um efeito de resfriamento pessoal melhor do que os têxteis de algodão comerciais.

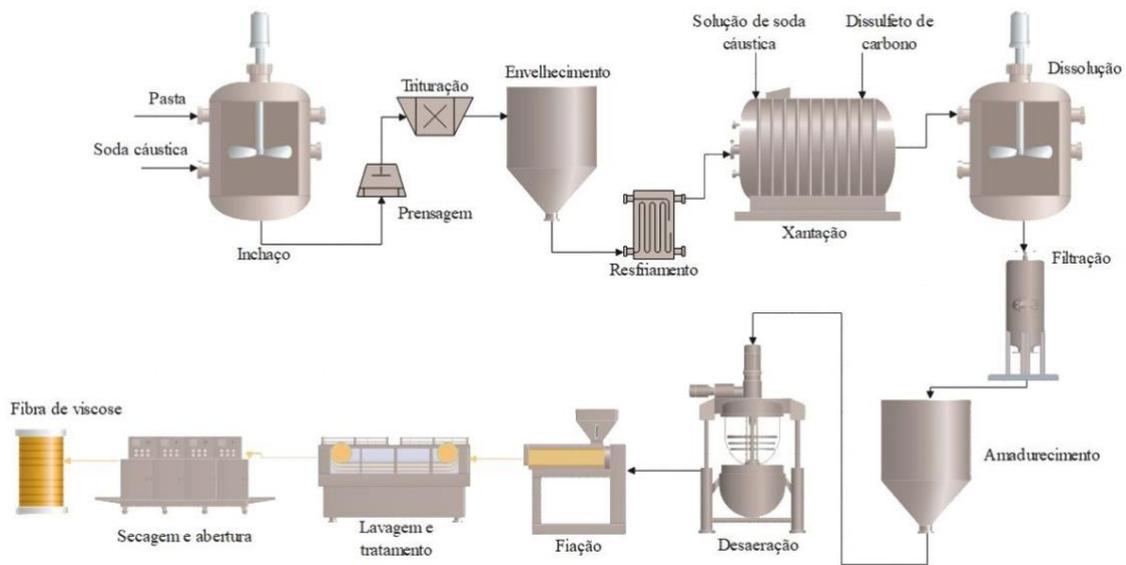
Além das fibras, os filmes de celulose regenerada são materiais promissores para embalagens de alimentos. As propriedades deste material podem ser moldadas para atender diferentes requisitos, como embalagens biodegradáveis, ativas ou inteligentes mantendo os alimentos seguros e até aumentando sua durabilidade (HUANG; WANG, 2022).

O processamento químico da celulose é bastante complexo, devido à sua rede biopolimérica, a estrutura semicristalina e as interações não covalentes entre as moléculas lineares. A celulose não é fundível e nem solúvel em água ou em uma grande variedade de compostos orgânicos (SINGH *et al.*, 2015). A fibra de celulose natural pode ser dissolvida através de sistemas de dissolução derivativos ou não derivativos (JIANG, X. *et al.*, 2020).

No processo de derivatização, a celulose é modificada antes da dissolução, por meio da formação de um composto intermediário durante a dissolução (SAYYED; DESHMUKH; PINJARI, 2019). O processo de viscose (NaOH + CS₂) é o sistema de derivatização mais utilizado (SINGH *et al.*, 2015). Além do processo de viscose, o acetato de celulose também é uma fibra de celulose regenerado obtida a por meio do processo de derivatização (CHEN, J., 2015).

A tecnologia de viscose foi originalmente patenteada em 1892, pelos químicos britânicos Charles Croos, Edward Bevan e Clayton Beadle. O método de fiação a partir da fibra de viscose foi comercializado com sucesso em 1904, sendo patenteado por Samuel Courtauld & Co. Ltd, na Inglaterra (CHEN, J., 2015). O processo de viscose (Figura 6) envolve várias etapas, sendo as duas principais realizadas com soda cáustica (NaOH), cuja a mistura com a polpa celulósica produz celulose alcalina; e com dissulfeto de carbono (CS₂), que precisa ser adicionado para reagir com a celulose alcalina e formar xantato de celulose de sódio (CHEN, J., 2015). Um dos maiores problemas é a utilização de dissulfeto de carbono (CS₂), em função da poluição da água e do ar com compostos de enxofre, além dos riscos de incêndio e explosão (CIECHAŃSKA; WESOŁOWSKA; WAWRO, 2009). Este processo consome muita energia e alta demanda de mão de obra (SAYYED; DESHMUKH; PINJARI, 2019). Além disso, com o uso dessa tecnologia há riscos de acidente de trabalho quando os trabalhadores são expostos a produtos tóxicos, em decorrência de possíveis explosões e vazamentos (FREITAS; MATHEWS, 2017).

Figura 6 Esquema do processo de produção de fibras de viscose.

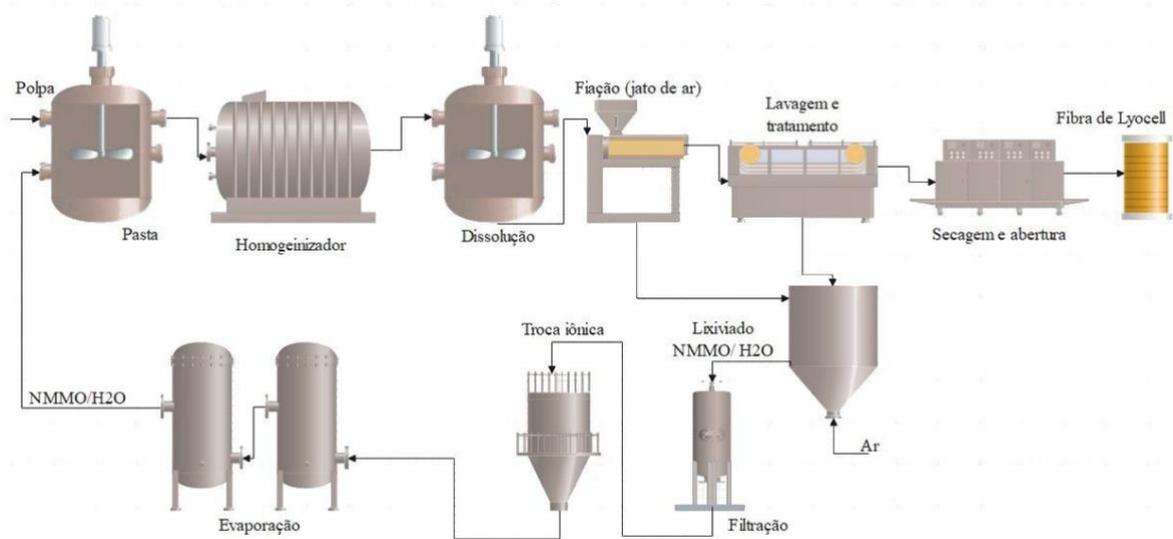


Fonte: Knihš *et al.*, 2022.

Por outro lado, no processo direto (não derivativo), a celulose é dissolvida diretamente no solvente, sem modificações para regenerar as fibras (SAYYED; DESHMUKH; PINJARI, 2019). Esta metodologia não provoca alterações na composição molecular, apenas na estrutura molecular, como na cristalinidade da celulose, orientação do cristal e tamanho do cristalito (CHEN, J., 2015). A tecnologia liocel foi desenvolvida em 1939, com a primeira patente publicada por Charles Graenacher (MENDES; PRATES; EVTUGUIN, 2021; RANA *et al.*, 2014b). No processo de liocel, o NMMO (N-metilmorfolina-N-óxido) é utilizado como solvente para a dissolução direta da celulose, sem a formação de derivados intermediários de celulose (MENDES; PRATES; EVTUGUIN, 2021).

No entanto, o processo liocel utilizando NMMO também apresenta desvantagens, como a ocorrência de reações secundárias oxidativas, formando produtos secundários, afetando as propriedades da fibra e exigindo grande quantidade de estabilizadores (MEKSI; MOUSSA, 2017; MICHUD; HUMMEL; SIXTA, 2015). Além das reações secundárias, o processo apresenta instabilidade térmica e necessita de altas temperaturas (150 °C) para o processo de dissolução (SAYYED; DESHMUKH; PINJARI, 2019). A Figura 7 demonstra o esquema do processo liocel baseado em NMMO.

Figura 7 Esquema do processo liocel / NMMO.



Fonte: Knihs *et al.*, 2022.

Outros processos de dissolução direta incluem o processo cupramônio (cupro), LiCl/DMAc e o processo de liocel com líquido iônico (JIANG, X. *et al.*, 2020). O processo de viscose é o processo dominante na produção de fibras de celulose regeneradas (ZHANG *et al.*, 2018). Embora os processos apresentados apresentem uma metodologia já consolidada, ambos apresentam desvantagens durante o procedimento. Deste modo, o líquido iônico tem sido proposto como promissor solvente de dissolução de celulose, sendo este solvente associado ao movimento da química verde.

2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS

O termo líquido iônico (LI) surgiu em 1914, pela descoberta do pesquisador Paul Walden, o qual descreveu os líquidos iônicos como sais com um ponto de fusão abaixo de 100°C (PLECHKOVA; SEDDON, 2008). A partir desta definição, os líquidos iônicos foram definidos de diversas maneiras pelos pesquisadores, como por exemplo, que os líquidos iônicos consistem em íons orgânicos e/ou inorgânicos, podendo ser formado por diferentes cátions ou ânion (SHAMSHINA; ZAVGORODNYA; ROGERS, 2019).

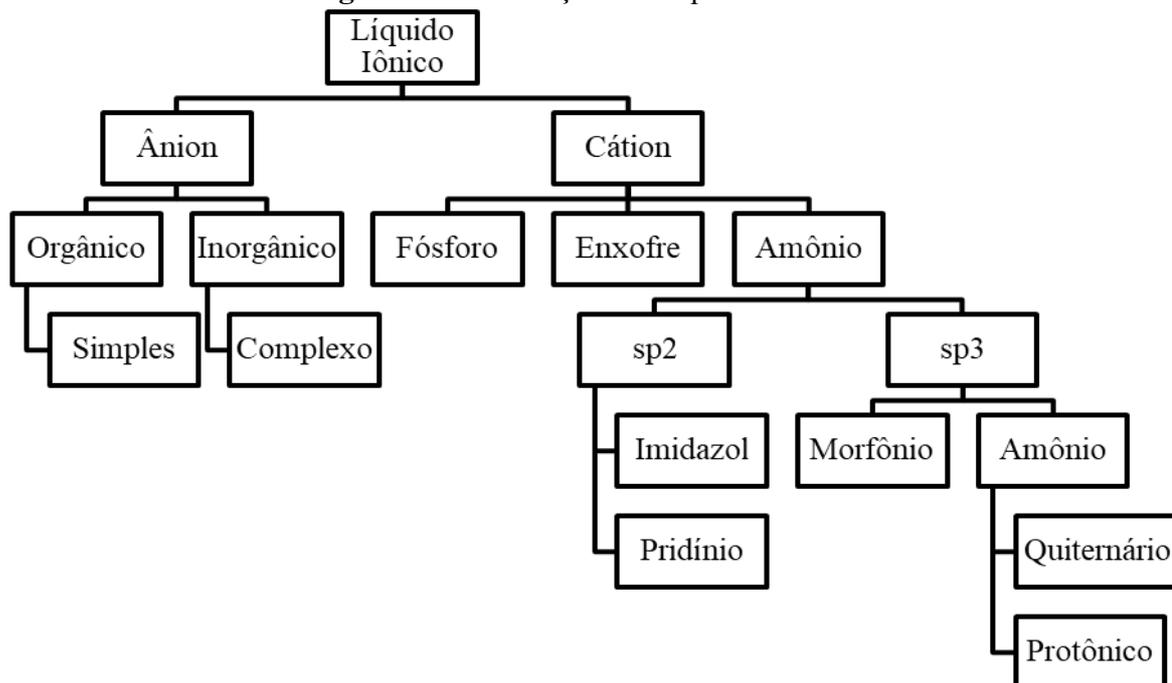
Os líquidos iônicos são solventes de propriedades únicas, como baixa pressão de vapor, estrutura ajustável, pois é possível selecionar os cátions e ânions adequados para cada aplicação; apresentam alta estabilidade térmica e química, não são inflamáveis e voláteis e

podem ser recicláveis, tornando-os assim, solventes verdes (GHANDI, 2014; OZOKWELU *et al.*, 2017). Os cátions mais utilizados são os imidazólios, piridínio ou lidínio, sendo cátions orgânicos. Já os ânions inorgânicos populares compreendem haletos, alquil sulfatos, alquil sulfonatos e em destaque, bis (trifluorometil-sulfonil) imida (SCHRODER, 2016).

Devido à grande variedade de possíveis compostos, os LIs podem ser classificados em várias categorias em diferentes bases. Segundo alguns autores, os LIs são classificados em neutros, ácidos, básicos, funcionalizados, próticos, apróticos, quirais, suportados, bio-iônicos, de sais metálicos, polimerizados e energéticos (HAJIPOUR; RAFIEE, 2015; NEGI; PANDEY, 2015; OZOKWELU *et al.*, 2017).

Outro método comum de classificação de LIs é quanto ao tipo de cátion ou ânion utilizado (Figura 8). Em relação ao cátion pode-se distinguir pelos derivados de fósforo, amônio e enxofre. Já em relação ao ânion a classificação é subdividida em orgânica e inorgânica (BUSZEWSKA-FORAJTA; MARKUSZEWSKI; KALISZAN, 2018).

Figura 8 Classificação dos líquidos iônicos.



Fonte: Adaptado de Buszewska-Forajta, Markuszewski e Kalisz, 2018.

É possível dividir os LIs em três gerações, que são dependentes da estrutura química e propriedade. A primeira geração é sensível à umidade e água e apresenta aplicação limitada. A segunda geração não é sensível à água e ar, e possui várias aplicações, como na eletroquímica. E na terceira geração, são empregados íons biodegradáveis e naturais ou com atividades

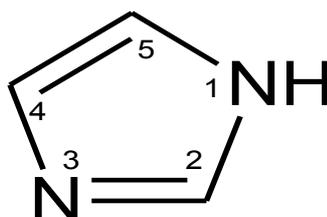
biológicas conhecidas, sendo utilizados na área química, biológica e ecológica (EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017).

Os líquidos iônicos podem ser obtidos por meio de diversos percussores de cátions/ânions, sendo sintetizados principalmente pela reação de quaternização. No entanto, existem outras técnicas como troca aniônica ou metátese e métodos de neutralização ácido-base (SHAMSHINA; ZAVGORODNYA; ROGERS, 2019). Dependendo do método de síntese utilizado, os LIs podem apresentar impurezas, como aminas terciárias, haletos alquil ou sulfatos alquil. É possível realizar a purificação dos LIs por meio de extração com solventes polares (acetato de etila), extração da solução aquosa de LI com solvente orgânico imiscível (diclorometano), cromatografia de coluna *flash* em solvente orgânico ou tratamento com carvão ativado (PINKERT *et al.*, 2009).

Apesar de haver inúmeras combinações possíveis de cátions e ânions disponíveis para síntese dos LIs, os que possuem o imidazol como base têm sido amplamente relatados e investigados (GREEN; LONG, 2009). Os LIs à base de imidazol são compostos heteroátomos ricos em nitrogênio e possuem propriedades como baixo ponto de fusão, alta estabilidade química e alto desempenho de ionização (NOORHISHAM *et al.*, 2021). Os LIs imidazólicos apresentam elevada estabilidade térmica, sendo que certos cátions de imidazol e ânions nucleofílicos fracos são estáveis a 250 °C. Esta estabilidade está atribuída à natureza aromática do anel, assim como a ligação intermolecular de hidrogênio (PAL; MUKHERJEE; GHOSH, 2021).

De acordo com a Figura 9, o anel de imidazol pode gerar uma grande variedade para LIs, devido ao fato de o anel aceitar e doar prótons durante as reações de substituições, permitindo reações no átomo de nitrogênio com posição 3 no anel. O outro nitrogênio na posição 1 do anel, pode sofrer diversas reações diferentes, assim como o íon contador pode ser trocado facilmente (DWORAK *et al.*, 2015).

Figura 9 Anel de imidazol com posição numerada.



Fonte: Autora, 2023.

Os LIs a base de imidazol oferecem muitas aplicações, como potenciais agentes de tratamento de água, solventes orgânicos verdes, assim como solventes para dissolução de biopolímeros e biomassas naturais. Podem ainda ser utilizados em processos de catálise adsorção e em sensores (GREEN; LONG, 2009; NOORHISHAM *et al.*, 2021; PAL; MUKHERJEE; GHOSH, 2021).

2.6 DISSOLUÇÃO DA CELULASE COM LÍQUIDOS IÔNICOS

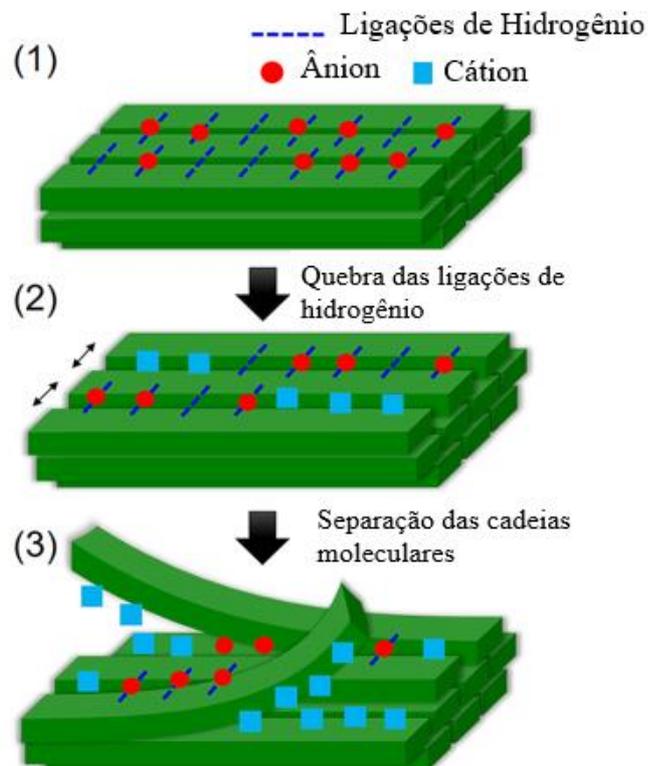
O processo de dissolução de celulose em líquido iônico foi relatado pela primeira vez em 2002 (HERMANUTZ *et al.*, 2019a). O mecanismo de dissolução de celulose em líquidos iônicos é semelhante ao liocel com NMMO, ou seja, se dá pelo método não derivativo (SHUHUA *et al.*, 2018). A celulose dissolvida em líquido iônico pode ser processada por fiação a úmido ou por fiação a úmido com jato seco, permitindo alterações das propriedades da fibra de acordo com a necessidade desejada. Essas propriedades também são influenciadas pela cristalinidade, grau de polimerização e a estabilidade das ligações de hidrogênio (HERMANUTZ *et al.*, 2019a).

Os LIs têm atraído crescentemente o interesse da comunidade científica, para serem utilizados como solventes na extração e dissolução da celulose e outros componentes orgânicos da biomassa lignocelulósica, pois apresenta uma percepção de “solvente verde” e baixas temperaturas de trabalho (RIELAND; LOVE, 2020). Diversos LIs já foram avaliados e relatados na literatura demonstrando eficiência para dissolver a celulose. Os LIs a base de imidazol com fortes ânions de ligação de hidrogênio são capazes de dissolver a celulose sob aquecimento (DISSANAYAKE *et al.*, 2018). No entanto, este processo pode ser melhorado pelo aquecimento em forno de micro-ondas ou ultrassônico, acelerando a extração da celulose (LAN *et al.*, 2011; SWATLOSKI *et al.*, 2002).

Por meio da abordagem da simulação de dinâmica molecular foi possível estudar a dissolução das estruturas de rompimento da celulose nos líquidos iônicos, em trabalhos realizados pelos pesquisadores Rabideau; Agarwal; Ismail (2013) e Uto; Yamamoto; Kadokawa (2018). Os estudos demonstraram que há rompimento das ligações de hidrogênios intra e intermolecular utilizando LI com alto poder de dissolução, como Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl) e Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Cl). Durante a dissolução, os ânions penetram entre os espaços das cadeias moleculares e induzem a quebra

das ligações de hidrogênio, formando pares carregados negativamente. Os cátions subsequentemente se orientam entre as cadeias moleculares e devido ao tamanho volumoso dos cátions, estes afastam os pares negativamente carregados, ocorrendo a dispersão das cadeias moleculares e o rompimento dos cristais. Estas simulações sugerem que o ânion e cátion do LI contribuem no processo de rompimento das ligações de hidrogênio. Sendo a capacidade do cátion em penetrar entre as cadeias moleculares essencial na capacidade do LI dissolver a celulose, explicando por que os cátions aromáticos são os mais eficazes. As etapas do processo de dissolução estão esquematizadas na Figura 10.

Figura 10 Esquema da dissolução de modelos de celulose cristalina com [AMIM]Cl e [EMIM]Cl.



Fonte: Adaptado de Uto; Yamamoto; Kadokawa, 2018 (Copyright © 2017 American Chemical Society).

A partir da celulose dissolvida é possível fazer a regeneração em diferentes formas. Estudos relatam que as fibras produzidas a partir da celulose da polpa de eucalipto e de linter de algodão dissolvidas em solvente iônico, apresentam resistência a tração semelhante ao sistema NMMO, mas alongamento inferior. As propriedades das fibras demonstraram boa resistência e retenção de alongamento quando molhado. E morfologicamente, a seção

transversal circular das fibras produzidas utilizando LI, é semelhante aos processos de liocel e viscose (REDDY; YANG, 2015).

Pang e colaboradores (2015) obtiveram filmes de celulose regenerada a partir de diferentes fontes de celulose (algodão, bambu, microcristalina e pinus) empregando o líquido iônico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM]Ac como solvente. Após o processo de dissolução e regeneração, foi demonstrado que ocorreu a transição da celulose I para II após a dissolução e regeneração. O filme preparado com algodão apresentou uma morfologia mais homogênea e suave em comparação com as demais amostras, além de maior estabilidade térmica.

Anderson *et al.* (2014) relataram que o LI acetato de 1-butil-3-metilimidazólio pode dissolver até 25% (massa de algodão/volume de LI) de celulose microcristalina em temperaturas abaixo de 100°C. Para melhorar a dissolução, foi adicionado o cossolvente DMSO, observando um aumento na dissolução, diminuindo o tempo de processo, mesmo em baixas temperaturas. Portanto, o uso do DMSO melhorou a capacidade de solvatação desse líquido iônico, pois este facilita o transporte de massa pela diminuição da viscosidade dos solventes sem afetar as interações específicas entre cátions e ânions ou entre o líquido iônico e a celulose.

De Silva e Byrne (2017) utilizaram resíduos de algodão em pluma como matéria-prima para a produção de celulose regenerada, realizando a dissolução com o líquido iônico cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio [AMIM]Cl. Foram observadas propriedades de resistência à tração maiores com o uso da fibra de algodão em comparação com a polpa de madeira, devido ao grau de polimerização do resíduo de algodão ser mais elevado.

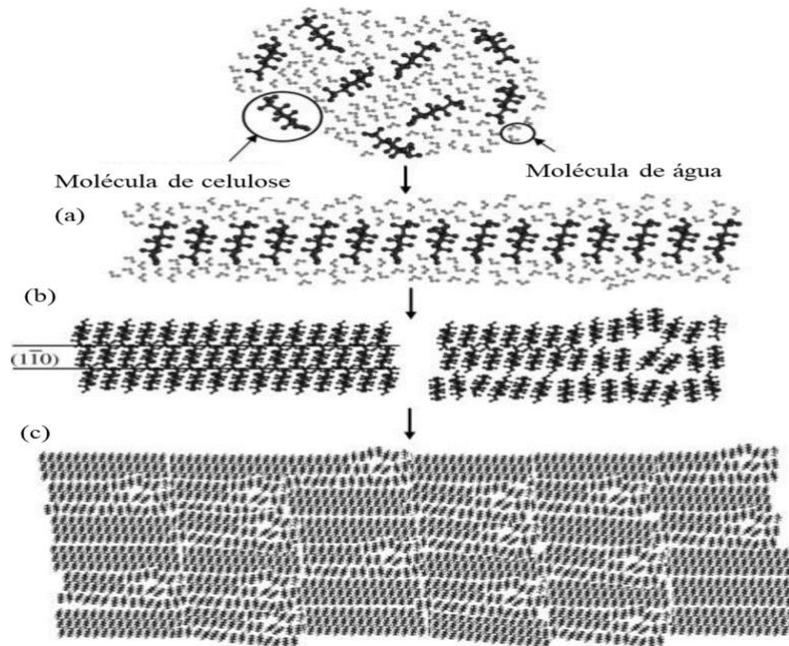
No estudo conduzido por Liu *et al.* (2023) foram produzidos filamentos de celulose regenerada a partir de resíduos têxteis de algodão previamente tingidos. O processo de dissolução da celulose foi realizado utilizando o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio / dimetilsulfóxido (DMSO). Os filamentos resultantes preservaram a cor característica dos resíduos têxteis, enquanto a resistência à tração dos filamentos de celulose regenerada não foi comprometida pelos corantes utilizados, mantendo-se equivalente à das fibras de viscose comercialmente disponíveis.

2.7 REGENERAÇÃO DA CELULOSE

A regeneração da celulose por coagulação com anti-solventes é um importante caminho para a industrialização de materiais celulósicos. Geralmente, a regeneração da celulose ocorre quando a solução de celulose entra em contato com um banho de coagulação (MEDRONHO; LINDMAN, 2015). A morfologia macroscópica da celulose regenerada irá depender de como a solução de celulose entra em contato com o anti-solvente (banho de coagulação). Deste modo, a mistura rápida da solução celulósica com uma corrente do anti-solvente resulta na precipitação da celulose em pó. Para obter fibras finas e hastes, a solução de celulose passa por extrusão finalizando em uma solução anti-solvente. Se a solução for posta em uma placa de vidro, a celulose é regenerada em forma de filmes finos. Ainda é possível regenerar a celulose em aerogéis de celulose nanofibrilares, lavando com carvão líquido de dióxido de carbono (WANG, H.; GURAU; ROGERS, 2012).

Independente do solvente utilizado para dissolver a celulose, a regeneração é baseada no mesmo conceito. A solução de celulose é precipitada com a adição em excesso de um solvente polar como água, etanol, acetona, diclorometano, acetonitrila ou mistura desses (PINKERT *et al.*, 2009). Ao adicionar o anti-solvente, acontece a troca de moléculas de solvente com moléculas não solvente, iniciando a reestruturação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular na celulose. A regeneração sucede os mesmos passos da cristalização da celulose I, formando mini-folhas pelas forças van der Waals (a), associação dessas folhas por ligação de hidrogênio em mini-cristais (b) e convergência desses cristais para formar os arranjos cristalinos ou amorfos (c), como demonstrado na Figura 11 (EL SEOUD *et al.*, 2019; MEDRONHO; LINDMAN, 2015; MIYAMOTO *et al.*, 2009).

Figura 11 Mecanismo de formação de estruturas durante o processo de regeneração da celulose em solução aquosa.



Fonte: Adaptado de Miyamoto *et al.*, 2009.

As propriedades químicas, mecânicas e superficiais da celulose regenerada dependem do tipo de solvente de dissolução e coagulante empregado. Nos sistemas de líquido iônico, a presença de água afeta as propriedades do solvente (MEDRONHO; LINDMAN, 2015). A água é o anti-solvente mais utilizado devido sua maior polaridade em comparação aos álcoois, possibilitando a formação de um maior número de ligações de H entre as cadeias de celulose. Os anti-solventes mais utilizados para a regeneração de celulose é de $H_2O > CH_2OH > CH_3CH_2OH$ (JU *et al.*, 2022).

O mecanismo sugerido para as interações entre água, LI e celulose é que, enquanto a água se difunde dentro da primeira camada de solvatação da celulose, o número de ligações de H entre moléculas de água e celulose aumenta e o número de ligações de H entre o ânion e celulose diminui. Com isto, a primeira camada é deslocada devido a rede de ligações formadas, levando à precipitação da celulose. Os cátions são mantidos na segunda camada de solvatação, devido à forte interações eletrostáticas com os ânions presentes. Neste mecanismo, a separação de fase da celulose em função da água é resultado da competição entre as interações água-ânion, celulose-ânion, celulose-água, celulose-cátion e ânion-cátion (MEDRONHO; LINDMAN, 2015). A remoção do LI da celulose regenerada ocorre por meio de consecutivas lavagens com água, obtendo um teor de LI entre 0,1 e 1 %, permitindo assim a após a purificação a reutilização do LI (VAGT, 2010).

2.8 CELULOSE REGENERADA FUNCIONALIZADA

A celulose regenerada por meio da dissolução com líquido iônico, apresenta a possibilidade de incorporação de compostos ou estruturas de reforço para a funcionalização desses materiais. A funcionalização visa não apenas melhorar as propriedades físicas e mecânicas da celulose, mas também conferir-lhe características adicionais que atendam a requisitos específicos. Ao incorporar compostos ou estruturas de reforço, como óxido de zinco, nanotubos de carbono ou nanopartículas de celulose à matriz de celulose regenerada, é possível conferir propriedades adicionais ao material, tais como resistência antimicrobiana, condutividade elétrica, propriedades fotocatalíticas, entre outras (AMINI; VALLS; RONCERO, 2023; LIU, X. *et al.*, 2020; SOHEILMOGHADDAM *et al.*, 2017). Isso expande significativamente o escopo de aplicações da celulose regenerada, tornando-a adequada para uma variedade de setores, como têxtil, eletrônico, biomédico e ambiental.

Os têxteis antimicrobianos representam uma classe de materiais têxteis que têm a capacidade de inibir o crescimento e a proliferação de microrganismos, como bactérias, fungos e vírus, na superfície dos tecidos. A crescente preocupação com a disseminação de patógenos e a busca por soluções para a prevenção de infecções tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de têxteis com propriedades antimicrobianas (PINTARIC *et al.*, 2020). A combinação entre agentes antimicrobianos e celulose regenerada confere notáveis aplicações. Exemplos de agentes antimicrobianos são nanopartículas de óxidos metálicos como prata (Ag), óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de magnésio (MgO) (LI *et al.*, 2021). Dentre as diversas estratégias para conferir propriedade antimicrobiana a um têxtil, a funcionalização com ZnO tem se destacado devido as suas propriedades antimicrobiana, biocompatibilidade, versatilidade e baixo custo, além de ser um reforço para a matriz polimérica (SHANKAR; WANG; RHIM, 2018).

O óxido de zinco é um composto inorgânico que possui propriedades antimicrobianas significativas devido à sua capacidade de gerar íons de zinco (Zn²⁺) quando em contato com a umidade. Esses íons Zn²⁺ têm a capacidade de danificar a membrana celular de microrganismos, interferindo em processos vitais como transporte de nutrientes, divisão celular e metabolismo. Além disso, o ZnO apresenta propriedades fotocatalíticas, o que permite a geração de espécies reativas de oxigênio quando exposto à luz ultravioleta (UV), contribuindo ainda mais para a degradação de microrganismos (ADITYA *et al.*, 2018; CZYŻOWSKA; BARBASZ, 2020). A funcionalização de filamentos de celulose com óxido de zinco (ZnO) é uma estratégia

promissora para a criação de têxteis antimicrobianos com propriedades melhoradas de prevenção de infecções. A funcionalização da celulose regenerada com ZnO envolve a incorporação das nanopartículas de ZnO no material durante o processo de regeneração ou pós-regeneração.

O processo de adição direta ocorre durante a fase de dissolução da celulose e precede a etapa de regeneração. Nesse método, as nanopartículas de ZnO são devidamente dispersas no solvente, possibilitando a sua completa integração com a celulose antes do processo de regeneração ocorrer. Por meio dessa abordagem, as nanopartículas de ZnO se misturam homogeneamente com a celulose, garantindo uma distribuição uniforme ao longo da estrutura (KO *et al.*, 2015)(KO *et al.*, 2015). Por outro lado, o método de impregnação pós-regeneração envolve a imersão da celulose regenerada em uma solução que contém as nanopartículas de ZnO. Isso permite que as partículas se depositem nas superfícies da celulose, estabelecendo uma camada exterior de nanomaterial. Enquanto isso, o método de deposição por banho químico é comparável à impregnação, com a diferença de que a celulose regenerada é imersa em um banho químico que contém compostos de zinco. Nesse banho, ocorrem reações químicas que resultam na formação das desejadas nanopartículas de ZnO (LI, X. *et al.*, 2020).

Entre essas técnicas, a funcionalização por adição direta é altamente recomendada. Isso se deve ao fato de que as propriedades antimicrobianas têm maior probabilidade de serem duradouras, pois as nanopartículas estão incorporadas diretamente no material, em comparação com abordagens que envolvem revestimentos superficiais (KO *et al.*, 2015).

Li *et al.* (2021) conduziram um estudo onde desenvolveram filmes de celulose regenerada funcionalizados através da adição direta de nanopartículas de ZnO. Esses filmes demonstraram uma notável atividade antimicrobiana contra a bactéria *S. aureus*, ao mesmo tempo em que exibiram uma resistência mecânica consideravelmente elevada. Esse trabalho seguiu a abordagem semelhante realizada por Shankar, Wang e Rhim (2018), que incorporaram nanopartículas de ZnO utilizando o método de adição direta para criar filmes compostos de poli-(ácido láctico) (PLA) / ZnO. Esses filmes PLA / ZnO revelaram uma forte capacidade antibacteriana quando aplicados como embalagens para pasta de peixe picada. Saedi *et al.* (2021) se concentraram na funcionalização de filmes de celulose regenerada com ZnO e obtiveram resultados promissores em relação à atividade antimicrobiana contra várias bactérias patogênicas.

Outro estudo relevante foi realizado por Amini *et al.* (2023), onde eles desenvolveram filmes transparentes a partir de celulose e PLA funcionalizados com ZnO. A adição de ZnO e

PLA resultou em melhorias notáveis nas propriedades mecânicas, de barreira e ópticas dos filmes. As melhores características de resistência à tração e barreira foram alcançadas quando 5% de ZnO foi utilizado. Em uma linha similar, Amini Valls e Roncero (2023), produziram filmes nanocompósitos de celulose / policaprolactona hidrofóbica (PCL) funcionalizados com ZnO, os quais também apresentaram aprimoramento significativo em propriedades mecânicas, além de exibirem propriedades antioxidantes e de barreira contra radiação UV.

Notavelmente, a literatura tem destacado a aplicação de funcionalizações com ZnO em filmes de celulose regenerada para uso em embalagens de alimentos. No entanto, o presente estudo visa inovar, concentrando-se na funcionalização de celulose regenerada em forma de filamentos, com o objetivo de explorar sua aplicação.

2.9 MÉTODOS DE DESCOLORAÇÃO

O objetivo da descoloração é atingir graus de branco desejáveis para garantir tingimentos sem influência de coloração inicial. A exigência do grau de branco é relativa à cor e a concentração de corante a ser utilizado no tingimento. O processo de descoloração ou clareamento pode decorrer em solução ou em uma superfície, ocorrendo assim, pela destruição de uma ou mais ligações duplas na cadeia conjugada, pela clivagem da cadeia conjugada ou pela oxidação de uma das outras porções de cadeia conjugada da molécula do corante. Seja por uma destas três reações, o resultado é um aumento no intervalo de energia entre os estados fundamental e excitado, de modo que a molécula então absorve a luz na região ultravioleta e nenhuma cor é produzida. Diferentes técnicas como físicas, químicas e biológicas são conhecidas para aplicar a descoloração, deste modo, iremos focar na descoloração química e enzimática (ABDEL-HALIM, 2012; ALOMAR; MANUBENS, 2015; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2003).

A descoloração de corantes reativos é classificada como tratamentos de redução alcalina ou oxidação, dependendo dos agentes utilizados no processo. Os agentes de descoloração incorporados no processo de descoloração química são peróxido de hidrogênio, agentes branqueadores contendo cloro e agentes redutores (compostos de enxofre e boro). Os processos oxidativos utilizando peróxido de hidrogênio são o método mais utilizado, devido a simplicidade de aplicação. A descoloração com uso de hipoclorito de sódio é através do ataque do grupo amino na molécula do corante, contudo, este método está se tornando menos frequente

devido aos efeitos negativos que tem quando liberado em biomas aquáticos e a liberação de aminas aromáticas cancerígenas, ou moléculas tóxicas (ROBINSON *et al.*, 2001).

A aplicação redutiva de álcalis é geralmente preferida para a remoção de corantes reativos. O mecanismo de descoloração redutiva depende do tipo de corantes, fibras e agentes redutores. Corantes com grupo reativo bifuncional apresenta maior resistência do que o monofuncional. Esta descoloração ocorre a partir de reações químicas na fibra de celulose tingida com corantes reativos, no qual, as ligações do grupo cromóforo são quebradas (OGULATA; BALCI, 2007). Os agentes redutores incluem dióxido de enxofre, ácido sulfuroso, bissulfitos, sulfitos, hidrossulfito (ditionito), formaldeído sulfoxilato de sódio e borohidreto de sódio. Os sais de ditionito, em particular o ditionito de sódio, são amplamente utilizados como agentes redutores industriais devido a sua alta taxa de reação, custo moderado, baixa toxicidade e viabilidade para aplicações industriais. O ditionito de sódio é um forte redutor, devido à fraca ligação S-S que é facilmente quebrada com aplicações de métodos de ativação, gerando assim radicais ânions de dióxido de enxofre, agindo como oxidante e redutores ativos (ALOMAR; MANUBENS, 2015; YAZDANBAKHSH *et al.*, 2021).

Bigambo *et al.* (2020) avaliou o tratamento sequencial de hidrólise / redução / oxidação como método potencial para remover completamente todos os tipos de cromóforos de corantes reativos do algodão. Os tratamentos removeram praticamente todos os corantes dos tecidos tingidos, mesmo o algodão tingido com o corante reativo Azul 19 à base de antraquinona. Os algodões descoloridos foram submetidos a dissolução com NMMO e foram completamente dissolvidos. As propriedades estruturais e mecânicas das fibras regeneradas obtidas foram compatíveis às das fibras convencionais de liocel. Yazdanbakhsh *et al.*, 2021, estudou a degradação de corante com o processo de ditionito / UV e obteve mais de 90% de eficiência de remoção em apenas 5 min de processo. Comprovando a alta eficiência da descoloração utilizando ditionito.

As enzimas têm sido usadas por décadas na indústria têxtil e os métodos enzimáticos aplicados na degradação do corante tem baixos custos de energia, são fáceis de controlar e tem baixo impacto sobre os ecossistemas (TAVARES *et al.*, 2009a). A lacase é uma das enzimas oxidativas, que apresentam grande potencial nessa área (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2003). A lacase ((p-difenol: oxigênio oxidoreductase, EC 1.10.3.2) são enzimas azuis contendo multicobre que pertence ao grupo de enzimas oxidativas que catalisam a oxidação de compostos fenólicos, polifenóis e aminas aromáticas (CRISTÓVÃO *et al.*, 2009; TAVARES *et al.*, 2009a).

A adição de moléculas mediadoras pode aumentar o potencial de oxidação, pois influencia o potencial redox durante a reação. Alguns exemplos de mediadores sintéticos são 2,2-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonate) (ABTS), 1-hidroxibenzotriazol (HOBT) e ácido violúrico. Os mediadores naturais para a lacase incluem vanilina, metilvanilato, acetovanilona, ácido cumárico, siringaldeído, acetosiringona e alguns corantes. Esses mediadores naturais catalisam a reação de forma eficiente e podem ser produzidos a partir da lignina (MOIN; NOR; OMAR, 2014; ŞAŞMAZ *et al.*, 2011).

A descoloração de uma ampla gama de corante têxteis sintéticos usando lacases tem sido investigada nos últimos anos, apesar de sua principal aplicação na indústria têxtil seja na remoção de backstaining de roupas de jeans (ÇİFÇİ *et al.*, 2019). A degradação de vários corantes reativos por meio da lacase, acontece por processo de degradação do grupo cromóforo e pelo desaparecimento da cor analisada por espectrofotometria ou cromatográfica (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2003).

Çifçi e colaboradores (2019), observaram que a estrutura cromófora do corante é importante para a eficiência da remoção de cores através da lacase. De acordo com os resultados apresentados, verificou-se que as eficiências de remoção de cor foram de 98,7 % para azul reativo 220, em apenas 6 horas, para os demais corantes foram necessárias no mínimo 48 horas para remoção de 95,1 % para azul reativo 19 e 90,8 % para vermelho ácido 42. Enquanto para vermelho ácido 114 houve remoção de 60,9 %, azul reativo 21 de 58,6 % e 39,7% para vermelho reativo 239 mesmo após sete dias de reação. Com isso, nota-se que a maior taxa de descolorização é alcançada para o corante reativo com complexo de cobre, enquanto a degradação enzimática do corante azul básico 9 (42,8%, após sete dias) foi difícil em comparação com os corantes ácidos e reativos utilizados.

Cristóvão *et al.* (2009), testou a degradação de uma mistura de corante reativos, simulando um efluente têxtil real, utilizando lacase comercial e obteve bons resultados no percentual de redução da absorbância no comprimento de onda máximo de cada corante presente na mistura, a remoção total de cores no espectro visível ficou acima de 84 %. Possibilitando implementar essa metodologia na degradação de corantes reativos.

Colombi (2021), aplicou a enzima lacase em biobranqueamento melhorando o grau de branco de tecidos de algodão, direcionando pesquisas futuras no aperfeiçoamento da eficiência do processo. Podendo ainda aplicar um semibranqueamento com lacase acoplado à tratamentos químicos. Em seu estudo, Iracheta-Cárdenas e colaboradores (2016) demonstraram que o uso da enzima lacase *P. sanguineus* RVAN5, juntamente com o mediador ácido violúrico

apresentam propriedades de descoloração em jeans mais eficiente do que a formulação comercial, após 6 h de processo.

3. DESCOLORAÇÃO DE RESÍDUO DE ALGODÃO COLORIDO POR MEIO DOS MÉTODOS OXIDATIVO E ENZIMÁTICO

3.1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil está entre as maiores produtoras do mundo, mas também está entre os setores mais poluentes, com geração de grandes volumes de resíduos em todas as etapas de produção (YALCIN-ENIS; KUCUKALI-OZTURK; SEZGIN, 2019). As diversas etapas de processamento industrial do algodão, como a fiação, a tecelagem e confecção, geram uma quantidade grande de resíduos sólidos. A maioria desses resíduos sólidos são tingidos com corantes reativos, que formam ligação covalente com a celulose da fibra de algodão, conferindo excelentes propriedades de solidez (SIDDIQUA *et al.*, 2017). No entanto, em sistemas tradicionais de caldeiras, devido à presença dos corantes em sua composição, a incineração desses resíduos é inviável por conta da liberação de gases tóxicos durante a queima, resultando em destinação para aterros sanitários (NIINIMÄKI *et al.*, 2020; XIA *et al.*, 2021).

Em processos como a felpagem, utilizados na produção de moletons peluciados e flanelas, os resíduos são majoritariamente tingidos com corantes reativos, sendo normalmente destinados à aterros sanitários. Grande parte desses resíduos são fibrilas compostas 100% de algodão, o que possibilita que sejam reciclados quimicamente gerando fibras celulósicas regeneradas. Contudo, surge um desafio potencial relacionado à diversidade de cores presentes nos resíduos gerados durante o processo de felpagem do algodão. Dado que esses resíduos abrangem uma mistura de fibras com várias cores, reconhece-se que, para uma utilização mais eficaz, uniformizar a coloração por meio de um processo de descoloração. Ao se destinar um resíduo com cor homogênea, abre-se espaço para um aproveitamento otimizado. Isso não apenas flexibiliza as opções de destinação, incluindo decisões de tingimento em outras cores, mas também agrega maior valor ao resíduo em questão.

A descoloração de corantes reativos pode ser realizada pela redução de álcalis, a qual quebra as ligações do grupo cromóforo na fibra de celulose tingida, atingindo grau de brancura para realização de novos tingimentos (OGULATA; BALCI, 2007). O agente redutor tradicionalmente usado é o ditonito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), também conhecido como hidrossulfito de sódio (SAIKHAO *et al.*, 2017).

Um método alternativo para a descoloração do resíduo de algodão tinto é por meio da enzima lacase. As lacases são enzimas oxidativas que catalisam a oxidação de compostos

fenólicos, polifenóis e aminas aromáticas (TAVARES *et al.*, 2009a). Esta enzima tem despertado interesse para a remoção de cor de efluentes têxteis, além de ser usada para a remoção da coloração de roupas jeans (ÇIFÇI *et al.*, 2019). A descoloração dos corantes em substratos sólidos ainda é pouco explorada, no entanto, apresenta grande potencial, pois a lacase tem a capacidade de degradar os grupos cromóforos dos corantes reativos (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2003).

Considerando o exposto, o objetivo desta pesquisa foi realizar a descoloração de resíduos de algodão tingidos com corante reativo, provenientes do processo de felpagem. A descoloração foi realizada por meio de um método oxidativo, utilizando um planejamento experimental com ditionito de sódio e hidróxido de sódio. Além disso, foram conduzidos ensaios preliminares do método enzimático utilizando a enzima lacase, a fim de avaliar seu potencial de descoloração.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Materiais e Equipamentos

A matéria-prima utilizada para a descoloração consiste em resíduo têxtil 100% algodão proveniente do processo de felpagem, doados por uma empresa localizada no Alto Vale do Itajaí, Santa Catarina. O resíduo possui coloração verde, sendo a tricromia da cor apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 Tricromia de corante reativo cor verde do resíduo 100% algodão da felpadeira.

Nome Comercial	Nome <i>Colour Index</i> (CI)	% SPM	Cor
Amarelo GD ULTRA CORAFIX	Cloro + vinil sulfona	1,8000	
Vermelho intenso ME4B conc.	Reactive Red 195	0,0150	
Azul marinho TIAFIX AFGB	Reactive Blue 250	1,2000	

Os reagentes utilizados na descoloração redutiva foram hidróxido de sódio P.A. (Ciacco) e hidrossulfito de sódio puro (Êxodo Científica). A enzima para a descoloração enzimático foi a lacase de *Aspergillus sp.* (510013, Novozymes®).

3.2.2 Descoloração por Tratamento Químico

Para a descoloração química, as amostras foram previamente secas por 30 min a 60 °C em estufa de circulação de ar (New Lab, NL 82-81). Depois estas foram retiradas e mantidas por mais 30 min em dessecador, visando seu resfriamento até temperatura ambiente e equilíbrio da umidade. Os experimentos foram conduzidos com 0,2 g de amostra, sob agitação constante a 85 °C, em banho térmico de glicerina. Após o procedimento de descoloração, as amostras foram novamente secas a 60 °C por 30 min em estufa. A metodologia foi adaptada da norma NBR 13538 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995).

Com o objetivo de desenvolver um modelo estatístico para determinar as condições ideais do processo visando maximizar a remoção de cor e, conseqüentemente, alcançar um grau de brancura mais elevado (grau Berger), foi realizado um delineamento estatístico fatorial 2^3 com repetição no composto central e ponto axial de $\alpha = \pm 1,5$. Por meio desse desenho experimental, foram avaliados os efeitos dos seguintes fatores: concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (x1) e NaOH (x2), assim como o tempo de branqueamento (x3), conforme os níveis apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Níveis reais das variáveis estudadas e matriz de desenho experimental.

Variáveis	Nível (-1,5)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)	Nível (+1,5)
x1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, g/L)	37,5	40,8	48	55,2	58,8
x2 (NaOH , g/L)	10	12	16	20	22
x3 (Tempo, min)	30	40	60	80	90

Os testes foram realizados de forma aleatória. A Tabela 3 mostra as execuções geradas através do delineamento experimental, bem como os respectivos níveis e valores das variáveis estudadas.

Tabela 3 Níveis codificados das variáveis estudadas e matriz de planejamento experimental fatorial 2^3 completa com ponto central.

Ensaio	x1	x2	x3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,5	0	0
10	1,5	0	0
11	0	-1,5	0
12	0	1,5	0
13	0	0	1,5
14	0	0	-1,5
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Como resposta do planejamento experimental, o grau de branco (grau Berger) foi mensurado em um espectrofotômetro de bancada (DATACOLOR 500), usando algodão hidrofílico como padrão de comparação. As medições do grau de branco das amostras descoloridas do resíduo verde foram realizadas em quatro pontos diferentes, a partir das quais foi determinado um valor médio. O desenho experimental gerado neste trabalho e a análise estatística dos resultados obtidos foram realizadas no *software* Statistica® 13.5 com nível de significância (α) de 5% e intervalo de confiança 95%.

3.2.3 Descoloração por Tratamento Enzimático

O potencial da enzima lacase de *Aspergillus sp.* (510013, Novozymes®) foi estudado na descoloração do resíduo verde. As amostras (0,1 g) foram tratadas com diferentes concentrações enzimáticas (2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 g/L), em 100 mL de tampão acetato-ácido acético 0,05 M, pH 5. Foi testada a presença de 3 mL do mediador ácido 2,2'-azino-di-(3-etilbenzotiazolína sulfônico) (ABTS) 1 mM. Os tratamentos foram realizados na temperatura de 35 °C para as amostras contendo mediador e as demais amostras na temperatura 55 °C, durante

72 h. Após o tratamento enzimático, as amostras foram enxaguadas com água em temperatura ambiente e secas em estufa, a 60 °C (CRISTÓVÃO et al., 2009). Os parâmetros utilizados nos ensaios de descoloração enzimática são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Ensaios realizados na descoloração enzimática com lacase.

Amostra	Conc. Enzima (g/L)	Temp. (°C)	Auxiliar
LSA1	2	55	não
LSA2	5	55	não
LSA3	10	55	não
LSA4	20	55	não
LCA5	2	35	ABTS
LCA6	5	35	ABTS
LCA7	10	35	ABTS
LCA8	20	35	ABTS

A atividade enzimática refere-se à capacidade de uma enzima catalisar uma reação química específica. A atividade da lacase foi medida em espectrofotômetro Shimadzu UV-1601, a 420 nm na temperatura de 55 °C, usando ABTS (1 mM) como substrato. A mistura reacional (2 mL) era composta por: 0,1 mL de enzima convenientemente diluída em água destilada, 1,7 mL de tampão acetato (0,05 M, pH 5) e 0,2 mL de ABTS. A atividade foi calculada por meio da Equação 1 e expressa em U/mL ou $\mu\text{mol min}^{-1} \text{mL}^{-1}$ (COLOMBI, 2021).

$$\frac{U}{L} = \frac{\Delta abs. \cdot V}{\varepsilon \cdot v \cdot t}$$

Equação 1

Onde:

Δabs = diferença entre absorbância final e absorbância inicial;

V = volume total da reação (mL);

ε = coeficiente de extinção molar ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) – 36000 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

v = volume de amostra (mL);

t = tempo de reação (min).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Descoloração por Tratamento Químico

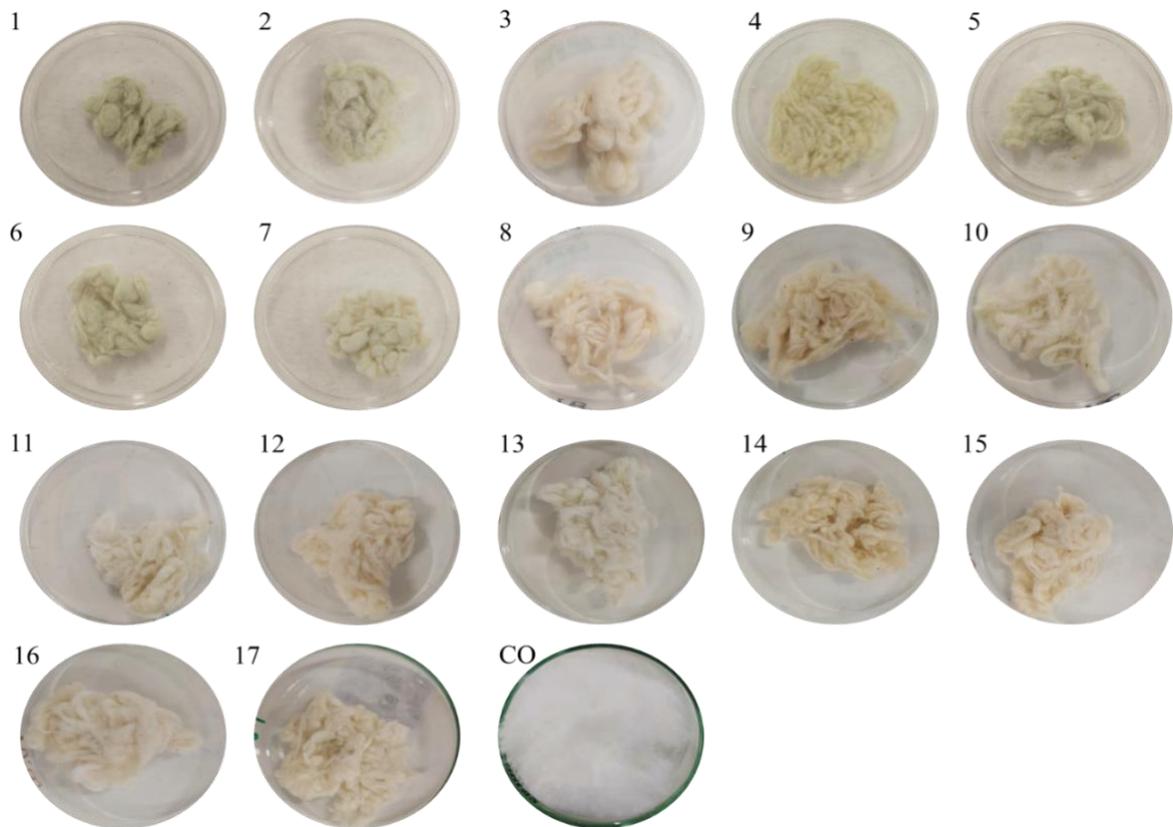
Conforme o planejamento experimental apresentado na seção 3.2.2, foram realizadas descolorações redutoras, utilizando solventes hidrossulfito de sódio e hidróxido de sódio, em diferentes concentrações e tempos. Na Tabela 5 estão apresentados os valores das medições de branco Berger, onde o padrão foi o algodão hidrófilo comercial (grau Berger 85,12).

Tabela 5 Medições do grau de branco (grau Berger) dos testes de descoloração redutiva, variando-se as concentrações $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e NaOH e tempo.

Ensaio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (g/L)	NaOH (g/L)	Tempo (min)	Grau Berger
1	40,80	12,00	40,00	3,01
2	55,20	12,00	40,00	13,12
3	40,80	20,00	40,00	0,45
4	55,20	20,00	40,00	0,05
5	40,80	12,00	80,00	6,79
6	55,20	12,00	80,00	16,16
7	40,80	20,00	80,00	23,04
8	55,20	20,00	80,00	12,86
9	37,20	16,00	60,00	-3,05
10	58,80	16,00	60,00	2,52
11	48,00	10,00	60,00	16,10
12	48,00	22,00	60,00	8,71
13	48,00	16,00	90,00	35,96
14	48,00	16,00	30,00	-3,92
15	48,00	16,00	60,00	18,30
16	48,00	16,00	60,00	16,31
17	48,00	16,00	60,00	10,34

Observando os resultados de cada tratamento individual demonstrado na Tabela 5, verifica-se que o tratamento 13 demonstrou maior grau de branco (35,96° Berger). Este ensaio foi realizado utilizando concentrações de 48 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e 16 g/L NaOH , durante 90 min. Na Figura 12 é possível visualizar fotos das amostras descoloridas dos 17 tratamentos, bem como do padrão de prova (CO).

Figura 12 Imagens das amostras do resíduo verde descolorido quimicamente.



O efeito das variáveis de estudo sobre a descoloração redutora é apresentado na Tabela 6. A variáveis linear que apresentou efeito isolado foi o tempo, com efeito positivo, e variável quadrática da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ apresentou efeito isolado negativo. As demais variáveis, tanto lineares quanto quadráticas e de interação, não apresentaram efeitos significativos. A variável tempo demonstrou um efeito positivo, o que indica que há necessidade de maior tempo para a remoção da cor. Isso pode estar relacionado com a dificuldade de acessar os corantes ligados covalentemente com a celulose, visto que a morfologia da fibra do algodão é complexa e dispostas em camadas na estrutura da fibra de algodão (GORDON; HSIEH, 2007) Entretanto, o aumento do tempo de reação também pode implicar em um comprometimento da fibra, tornando-a menos resistente e em termos da molécula de celulose, pode haver uma redução do grau de polimerização.

A concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ apresentou um efeito quadrático significativo negativo. Isso significa que o aumento da concentração resulta em um menor grau de descoloração redutora. Segundo o princípio de hierarquia de Montgomery (2001), quando um termo com efeito significativo com ordem alta é mantido no modelo, o de ordem baixa que o compõe

também deve ser mantido, mesmo não apresentando efeito significativo. Deste modo, a variável linear da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ deve ser mantida no modelo de regressão simplificado.

O fator NaOH, nas condições estudadas, não demonstrou ser significativo para a reação de remoção de cor. As concentrações de NaOH variaram entre 10 g/L e 22 g/L, o que significa que na concentração mínima já é suficiente para ocorrer a reação de redução. Essa explicação é corroborada pelo sinal negativo dos efeitos dessa variável, que apesar de não ter significância, ambos são negativos.

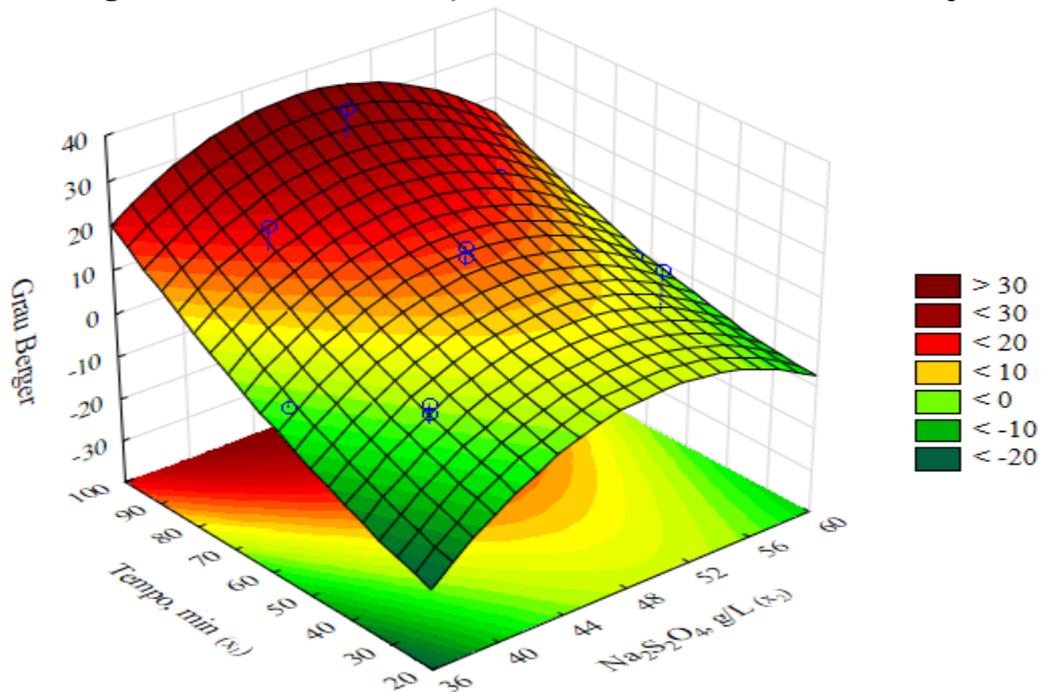
Tabela 6 Efeito das variáveis estudadas sobre a descoloração obtidos da análise estatística.

Fonte de variação	Efeito
(1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, g/L(L)	2,7608
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, g/L(Q)*	-12,3168
(2) NaOH, g/L(L)	-2,2024
NaOH, g/L(Q)	-1,0546
(3) Tempo, min(L)*	16,3264
Tempo, min(Q)	2,1587
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (L) by NaOH (L)	-7,5150
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (L) by Tempo (L)	-2,6300
NaOH (L) by Tempo (L)	7,1450

*efeitos significativos (ANOVA, 5% de significância para grau Berger)

Por meio da análise da superfície de resposta da interação entre o tempo e o hidrossulfito de sódio, conforme apresentada na Figura 13, pode-se observar que, independentemente do tempo de ensaio empregado, a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ exibe um efeito benéfico entre as concentrações de 45 g/L e 50 g/L. No entanto, para valores maiores, verifica-se um declínio no grau de descoloração, indicando que o reagente se torna prejudicial ao processo, como demonstrado pelo valor de efeito significativo negativo. Além disso, a superfície de interação confirma o efeito positivo do tempo, revelando que maiores tempos de ensaio estão associados a uma maior descoloração.

Figura 13 Gráfico das interações de variáveis entre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e Tempo.



A análise de ANOVA (Tabela 7) comprova que os efeitos lineares isolados do tempo e da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ têm uma interferência estatisticamente significativa no grau de branqueamento, com base no nível de confiança estabelecido em 95%. Isso significa que essas variáveis têm um impacto importante na resposta estudada. A falta de ajuste não apresentou significância ($p\text{-value} > 0,05$), demonstrando que o modelo representa o modelo experimental. Além disso, ao realizar a análise de ANOVA, obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,85287. O valor do R^2 indica a proporção da variabilidade total da variável de resposta (grau de branqueamento) que é explicada pelos fatores incluídos no modelo estatístico. Neste caso, cerca de 85,28% da variabilidade no grau de branqueamento pode ser explicada pelos efeitos lineares do tempo e da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Essa informação é relevante, pois um valor alto de R^2 indica que os fatores considerados no modelo são capazes de explicar uma grande parte da variabilidade observada na resposta estudada. A variação dos fatores propostos dos 14,71% podem ser em virtude da variação na leitura, devido a reflexão difusa da amostra.

Tabela 7 ANOVA do planejamento experimental fatorial 2^3 completo com ponto central.

Fonte de variação	SS	GL	MS	F	P
(1) Na ₂ S ₂ O ₄ , g/L(L)	23,819	1	23,8188	1,38801	0,359936
Na ₂ S ₂ O ₄ , g/L(Q)	324,923	1	324,9234	18,93445	0,048967
(2) NaOH, g/L(L)	15,158	1	15,1580	0,88331	0,446508
NaOH, g/L(Q)	2,382	1	2,3821	0,13881	0,745243
(3) Tempo, min(L)	832,973	1	832,9729	48,54032	0,019986
Tempo, min(Q)	9,981	1	9,9813	0,58165	0,525342
Na ₂ S ₂ O ₄ (L) by NaOH (L)	112,950	1	112,9504	6,58203	0,124240
Na ₂ S ₂ O ₄ (L) by Tempo (L)	13,834	1	13,8338	0,80615	0,464016
NaOH (L) by Tempo (L)	102,102	1	102,1020	5,94985	0,134886
Falta de Ajuste	217,898	5	43,5796	2,53954	0,306272
Erro Puro	34,321	2	17,1604		
Total SS	1714,227	16			

SS = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MS = média quadrática

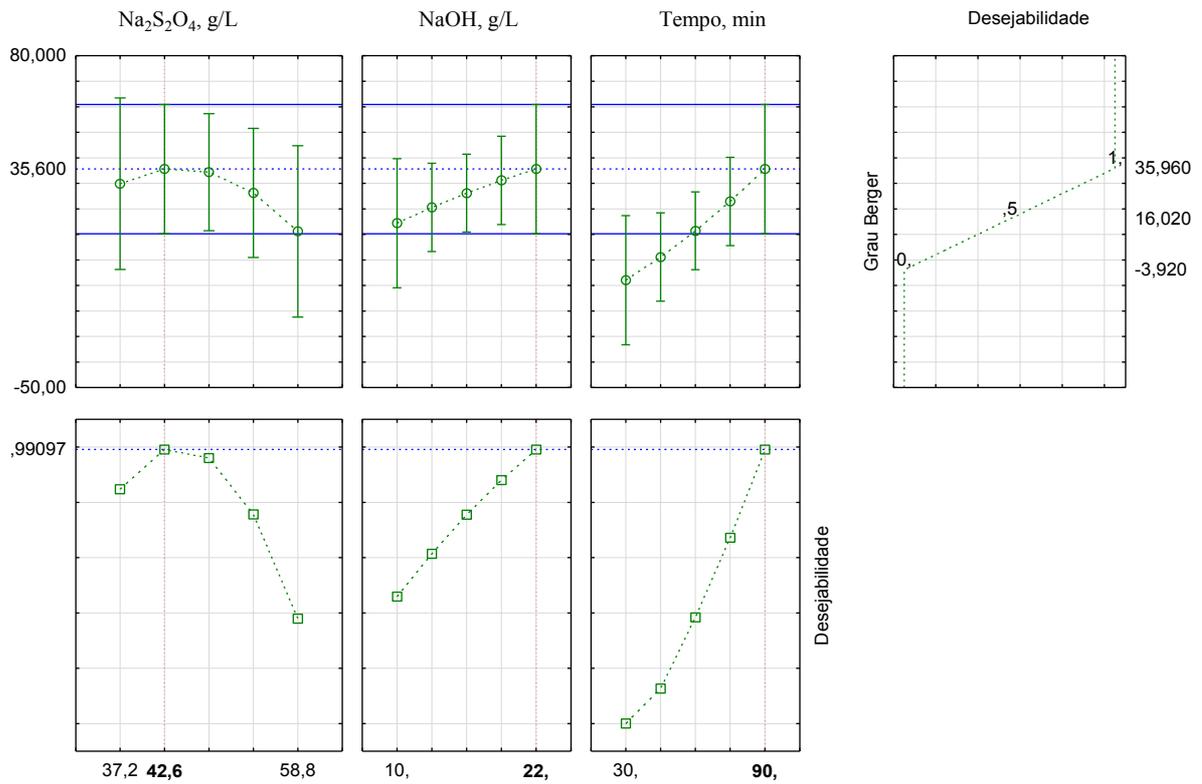
O modelo de regressão simplificado (codificado) foi obtido excluindo os coeficientes de regressão não significativos para predição do grau Berger (Equação 2).

$$y = 14,52 + 12,84x_1 - 6,16x_1^2 + 8,16x_2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde x_1 representa a concentração de ditionito de sódio codificado e x_2 representa o tempo codificado.

A desejabilidade é uma técnica estatística frequentemente utilizada na otimização de processos, visando encontrar a combinação ideal de variáveis independentes que satisfaça simultaneamente os critérios desejados para as variáveis dependentes. Ela permite que diferentes critérios sejam considerados e combinados em uma única função de desejabilidade, facilitando a busca pelo ponto operacional ótimo (MYERS; MONTGOMERY, 1995). No contexto da descoloração química, a desejabilidade foi empregada com o objetivo de otimizar o processo, ou seja, encontrar as concentrações ideais das variáveis independentes que proporcionem o melhor grau de descoloração possível. No caso mencionado, a desejabilidade foi usada para encontrar as concentrações ótimas de Na₂S₂O₄ e NaOH e tempo ótimo para que resultassem no grau de Berger desejado. O ponto ótimo, determinado por meio da análise de desejabilidade (Figura 14), cujo modelo preditivo demonstra pontos de máximo nas seguintes concentrações: 42,6 g/L de Na₂S₂O₄, 22 g/L de NaOH e tempo de 90 min.

Figura 14 Aplicação da desejabilidade para otimizar o branqueamento.



Para validar essa configuração, o experimento foi repetido em duplicata, resultando em um grau de Berger de $50,5 \pm 3,5$, atingindo uma eficiência de descoloração de 77%. A Figura 15 exibe uma imagem comparativa entre o resíduo original e o resíduo descolorido nas condições do ponto ótimo, fornecendo uma evidência visual do sucesso alcançado na descoloração.

Figura 15 Fotografia do (a) resíduo verde e (b) algodão verde descolorida no ponto ótimo.



Li *et al.* (2022) descoloriram resíduos de tecido de algodão tingidos com corantes reativos azul escuro e atingiram uma eficiência de descoloração de 90,9% após 90 min de

tratamento utilizando 25 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, porém a uma temperatura de 90 °C. Neste estudo, Li *et al.* (2022) propuseram um mecanismo sinérgico de descoloração envolvendo o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e H_2O , no qual a descoloração ocorreu através da reação de redução promovida pelo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, que quebrou as ligações duplas conjugadas nas moléculas dos corantes.

Bigambo *et al.* (2020) realizaram a descoloração de tecidos tingidos com corantes reativos e tecido jeans pós-consumo, utilizando 30 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e 40 g/L de NaOH em uma temperatura de 80 °C durante 1 hora. Esse tratamento foi capaz de remover parte dos corantes reativos (Black 5, Blue 19 e Red 228) dos tecidos tingidos. Para obter uma descoloração ainda mais eficiente, Bigambo *et al.* (2020) empregaram um tratamento combinado envolvendo $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$, resultando na produção de fibras regeneradas de coloração branca por meio do processo Liocel/NMMO.

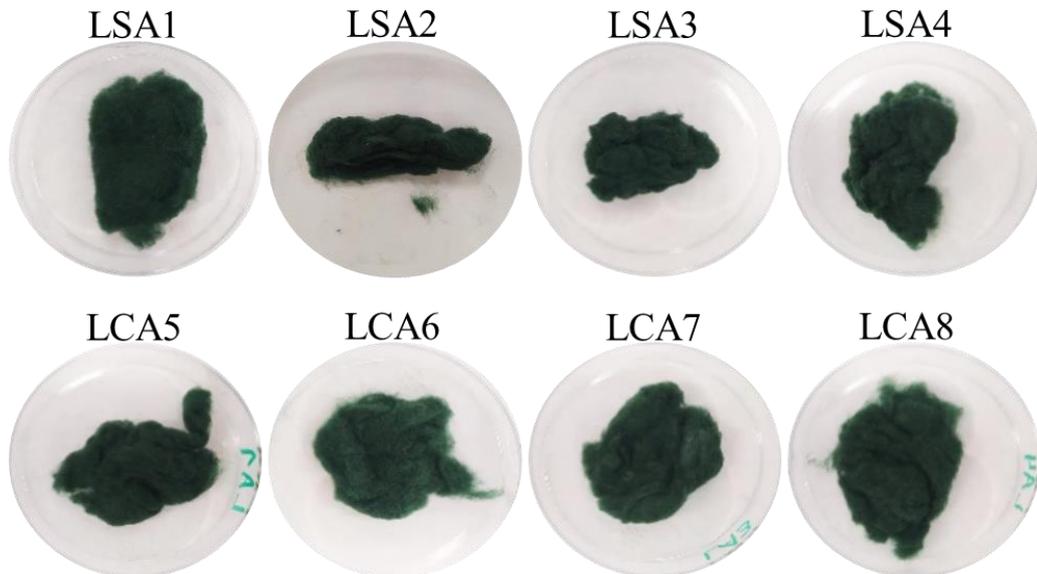
Os resultados obtidos nos trabalhos de Li *et al.* (2022) e Bigambo *et al.* (2020) são consistentes e compatíveis com o âmbito do estudo em questão. Essa convergência entre os resultados e o escopo do estudo contribui de forma significativa para a validade e relevância das descobertas apresentadas, proporcionando um aprofundamento na compreensão dos processos de descoloração envolvidos.

3.3.2 Descoloração por tratamento Enzimático

A enzima lacase tem sido amplamente estudada devido à sua capacidade de degradar e remover diversos corantes, incluindo corantes reativos (COELHO *et al.*, 2023). Neste estudo, foi investigada a utilização da enzima lacase, que apresentou uma atividade enzimática de $6524,44 \text{ U/mL} \pm 61,23$ (ver a cinética no Apêndice A), para a descoloração enzimática do resíduo verde. Foram realizados testes com quatro concentrações diferentes de enzima (2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 g/L), em duas temperaturas distintas (35 e 55 °C), juntamente com a adição do mediador ABTS, conforme descrito em detalhes na seção 3.3.1.

A Figura 16 apresenta as imagens que ilustram o aspecto das amostras após os tratamentos, indicando a ausência de descoloração para todas as condições avaliadas. Devido ao resultado insatisfatório, não foi possível avaliar o grau Berger das amostras descoloridas com a lacase, uma vez que as amostras permaneceram com a coloração inicial.

Figura 16 Aspecto das amostras de resíduo de algodão verde após ensaio de descoloração enzimática com lacase



O desempenho negativo da enzima lacase na descoloração pode ser atribuído a dois possíveis fatores. Primeiro, a lacase pode não ter acesso à molécula do corante devido à sua ligação covalente à celulose, o que pode resultar em um impedimento estérico para a sua interação com o corante. Além disso, é possível que a lacase não tenha afinidade pelo corante ligado, o que também pode contribuir para a falta de descoloração observada. Uma vez que, a estrutura química e as propriedades do corante reativo podem influenciar a eficiência da remoção pela enzima lacase. Alguns corantes reativos podem ser mais suscetíveis à ação da lacase do que outros (ALMANSA *et al.*, 2004).

Diferentemente do que ocorre com o corante reativo dissolvido nos efluentes, em que a lacase apresenta resultados eficazes para a descoloração (ATAV *et al.*, 2022; KÖNIG, 2002; TAVARES *et al.*, 2009b), no resíduo de algodão tingido com corante reativo, a lacase não foi capaz de realizar a descoloração. Contudo, não foram encontrados estudos que utilizaram a lacase para descolorir algodão com corante reativo, indicando uma limitação dessa enzima específica nesse contexto.

3.4 CONCLUSÃO

Um questionamento surge ao utilizar resíduos coloridos, que se refere à quantidade disponível de determinada cor para uma aplicação industrial. Frequentemente, a disponibilidade

de uma determinada cor é limitada em quantidade. Nesse contexto, a descoloração desses resíduos possibilita a mistura de diferentes cores para obter um branco específico, com um grau aceitável de brancura, permitindo a tintura de um substrato têxtil com uma única cor.

Neste estudo, os resultados da descoloração por tratamento químico redutor demonstraram que, ao otimizar as condições do processo, é possível maximizar os resultados obtidos na descoloração química do substrato têxtil. Estatisticamente, a melhor condição para a descoloração química foi alcançada utilizando 42,6 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e 22 g/L de NaOH, durante 90 minutos. Essa condição de branqueamento ideal proporcionou uma eficiência de 77% na descoloração, com um grau de Berger de $50,5 \pm 3,5$.

Após a análise dos resultados da descoloração enzimática, conclui-se de que a enzima lacase não apresentou capacidade significativa de descoloração no resíduo de algodão tingido com corante reativo. É importante ressaltar que não foram encontrados estudos na literatura científica revisada que utilizaram a lacase para descolorir algodão com corante reativo, indicando uma limitação dessa enzima nesse contexto específico. Futuras pesquisas poderão investigar outras enzimas que possam superar as limitações observadas com a lacase neste estudo.

Essas descobertas são relevantes para o avanço do conhecimento na área de descoloração têxtil, fornecendo informações valiosas para o desenvolvimento de estratégias mais eficientes e sustentáveis no tratamento de resíduos de corantes reativos em substratos de algodão. Embora a enzima lacase não tenha apresentado resultados satisfatórios, a valorização desse trabalho reside no fato de que a investigação da descoloração química redutiva proporcionou importantes *insights* sobre a otimização das condições de processo para maximizar a eficiência da descoloração química em substratos têxteis. Essa abordagem pode abrir caminhos para aprimoramentos no tratamento de resíduos têxteis e contribuir para a redução do impacto ambiental associado à disposição resíduos contendo corantes reativos.

4 OBTENÇÃO DE FILME DE CELULOSE REGENERADA A PARTIR DE RESÍDUOS COLORIDOS DE PELUCIADEIRA DISSOLVIDA COM LÍQUIDO IÔNICO

4.1 INTRODUÇÃO

A celulose é reconhecida como o biopolímero mais abundante, natural, renovável e biodegradável. Este biopolímero é composto por uma cadeia linear de glicose, que está ligada por ligações β -1,4-glicosídicas (MEENATCHI; RENUGA; MANIKANDAN, 2017). A celulose presente na fibra de algodão apresenta diversas aplicações devido à suas propriedades físicas e químicas. Essas propriedades estão relacionadas aos múltiplos grupos de hidroxila da glicose que resultam em uma cadeia de ligações inter e intramoleculares de hidrogênio, formando um polímero com regiões cristalinas altamente estruturadas e firmes (MQONI *et al.*, 2022b). Essa organização molecular torna a celulose insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos e inorgânicos, tornando seu processamento químico desafiador, mas que também estimula os desenvolvimentos de novos métodos de dissolução da celulose (BOURASSI *et al.*, 2023).

Várias tecnologias surgiram na tentativa de processar a celulose, no entanto, apenas os processos de viscose e liocel foram industrializados para a produção de filmes e fibras de celulose regenerada (LIU, Z. *et al.*, 2011). Nestes métodos, os problemas atrelados são a liberação de gás CS_2 e H_2S , que causam problemas ambientais, e falta de estabilidade operacional (MEENATCHI; RENUGA; MANIKANDAN, 2017). Diante disto, os líquidos iônicos (LI) se apresentam como proposta alternativa para serem solventes considerados verdes com propriedades únicas, incluindo não volatilidade, não inflamabilidade, estabilidade térmica e facilidade de reciclagem (AMALINIA *et al.*, 2019). A escolha da combinação dos cátions e ânions utilizados tornam os LIs eficientes na dissolução direta da celulose, em especial, os LIs a base de imidazol (VERMA *et al.*, 2019).

Assim, no presente trabalho, o LI imidazólico cloreto de 1-etil-3-metilimidazólico, [EMIM]Cl foi utilizado para a dissolução da celulose presente no resíduo proveniente do processo de felpagem do algodão. Este resíduo é constituído de fibrilas tingidas com corantes reativos e, portanto, sua disposição final ocorre em aterros sanitários, uma vez que a sua queima em métodos tradicionais resultaria na emissão de gases tóxicos, tornando o aproveitamento térmico uma opção inviável. Deste modo, a reciclagem do resíduo tingido da felpagem do

algodão por meio de líquidos iônicos, contribui para a redução do acúmulo de resíduos têxteis e do impacto ambiental. A reciclagem proposta neste trabalho pode resultar na obtenção de filmes de celulose regenerada com propriedades desejáveis, como a permanência da coloração. Essa abordagem promissora abre novas possibilidades para a indústria têxtil, ao mesmo tempo em que contribui para a sustentabilidade do setor e a preservação do meio ambiente.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Materiais

A matéria-prima para a obtenção da celulose regenerada é um resíduo têxtil 100% algodão tingido, proveniente do processo de escovação de moletons, doados por uma empresa localizada em Santa Catarina, Brasil. Para esse propósito, foi empregado resíduo tingido com coloração verde, bem como o resíduo quimicamente descolorido (42,6 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e 22 g/L de NaOH, durante 90 minutos) mencionado no item 3.3.1, além de algodão hidrófilo, com a finalidade de estabelecer comparações relevantes. O resíduo da cor verde tem sua tricromia é composta por corantes reativos da classe azo e vinil sulfona, a composição completa está apresentada no item 3.2.1. Para a dissolução da celulose, foi utilizado o líquido iônico do tipo imidazólico 1-Etil-3-metilimidazólio cloreto ([EMIM]Cl) (Sigma-Aldrich, EUA). Água deionizada foi utilizada no banho de coagulação.

4.2.2 Dissolução e Regeneração da Celulose

A dissolução do resíduo verde, resíduo verde descolorido e algodão hidrófilo foi realizada com cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM]Cl. A temperatura do processo foi 110 °C e para o resíduo verde a dissolução também foi testada nas temperaturas de 120 °C e 130 °C. O processo de dissolução iniciou com o aquecimento do banho de glicerina na temperatura desejada. O líquido iônico [EMIM]Cl, previamente fundido e pesado na quantidade de 3 g, foi aquecido no banho de glicerina até atingir a temperatura do ensaio. Após a estabilização da temperatura, adicionou-se 0,09 g de amostra de resíduo previamente seco, com o auxílio de um bastão de vidro para submersão completa da amostra. Quando a solução apresentou homogeneidade, iniciou-se a agitação magnética.

O processo de dissolução da celulose foi acompanhado por meio de coleta de amostras da solução em diferentes intervalos de tempo, até ocorrer a degradação da celulose (mudança

de coloração da solução). A coleta de amostra ocorreu por meio da retirada de uma gota de solução e transferindo-a para uma lâmina de microscópio cobrindo-a com uma lamínula. As imagens foram analisadas em um microscópio de luz polarizada, modelo AxioLab.A1, marca ZEISS, com câmera de vídeo acoplada à um computador com software específico para aquisição de imagens, AxioCam Icc 1. As análises foram realizadas em temperatura ambiente sob aplicação de 5x e 50x (ACHARYA; HU; ABIDI, 2021).

A regeneração da celulose em forma de filme se deu vertendo-se a solução contendo a celulose dissolvida em placa Petri de 5 cm de diâmetro e espalhando uniformemente para que ocupasse todo o fundo, com o intuito de formar um filme de espessura homogênea. Em seguida, adicionou-se 15 mL de água deionizada sobre a solução na placa Petri para regenerar a celulose. A celulose regenerada permaneceu no banho de regeneração por 15 min. Por fim, os filmes foram lavados com água deionizada várias vezes para remoção completa do líquido iônico, e foram secos em estufa à 60 °C por 30 min (LIU, Z. *et al.*, 2011).

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes regenerados foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens MEV foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura de bancada (JEOL, modelo JSM-6390LV). Previamente à análise, as amostras foram fixadas com fita de carbono nos suportes metálicos (*stubs*) e recobertas por uma fina camada de ouro com o equipamento metalizador LEICA (modelo EM SCD 500) para obterem a condutividade necessária. As amostras foram então analisadas com tensão de aceleração de 10 kV a 15 kV.

4.2.4 Grau de Polimerização (DP)

4.2.4.1 Hidrólise

Observando a dificuldade em dissolver os resíduos de algodão colorido em solução de hidróxido de cuprietilenodiamina (CUEN), empregado como solvente padrão nos ensaios viscosimétricos para determinação do DP, promoveu-se o tratamento prévio das amostras de algodão e seus respectivos filmes regenerados. As amostras foram hidrolisadas para reduzir seu peso molecular, sendo submetidas à imersão em solução de ácido sulfúrico (0,5 M) a 1% m/v

em banho-maria a 75 °C por 30 min. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada até atingir pH neutro e secos em estufa a 45 °C por 12 h.

4.2.4.2 Viscosidade de Soluções de Algodão

A viscosidade dos resíduos coloridos e descolorido, do algodão hidrofílico e dos filmes regenerados de celulose foram medidos em solução 1 M de CUEN, utilizando um viscosímetro tipo capilar Cannon-Fenske nº 75. Os procedimentos foram baseados nas seguintes normas: NBR 7730/1998 (ABNT) e D1795-13/2021 (ASTM).

Inicialmente, as amostras, previamente hidrolisadas, foram pesadas (0,05 g) e secas em estufa por 30 min. Os resíduos de algodão e o algodão hidrofílico foram submetidos à secagem a 60 °C, enquanto os respectivos filmes regenerados foram secos a 105 °C. Em seguida, adicionou-se 0,018 g de amostra e 17,5 mL de água deionizada em um Erlenmeyer contendo esferas de vidro. A mistura foi agitada manualmente por 15 min. Após deixar a mistura em repouso por 2 min, 17,5 mL de CUEN foram adicionados e a mistura foi novamente agitada manualmente por 10 min, visando a dispersão completa da amostra.

Para criar uma atmosfera inerte, o Erlenmeyer foi fechado com auxílio de uma junta de conexão para vácuo e o ar foi retirado injetando gás nitrogênio por 1 min, com uma das saídas aberta. Em seguida, todo o sistema foi selado e o nitrogênio foi injetado por mais 1 min. Ao final, o sistema foi submetido à agitação em agitador orbital (NL-343-01, New Lab) por 2 h e 30 min a 150 rpm e temperatura de 25 °C.

Após a realização desses procedimentos de dissolução da amostra em CUEN e água, 7 mL da mistura foram transferidos para o viscosímetro, que foi mantido em banho-maria a 25 °C. A mistura foi drenada, deixando-a fluir pelo tubo medidor do viscosímetro para umedecer suas paredes internas. O tempo de escoamento, que equivale ao tempo de passagem da solução entre as duas marcações do equipamento, foi cronometrado. O procedimento foi realizado em triplicata.

A viscosidade intrínseca é calculada através da Equação 3, onde (η) é a viscosidade intrínseca; η_{sp} é a viscosidade específica ($dL\ g^{-1}$); c corresponde à concentração de polímero ($g\ dL^{-1}$) e k é a constante de Martin. De acordo com ASTM D1795-13/2021, o valor k para a viscosidade da celulose é igual a 0,13.

$$\log \frac{\eta_{sp}}{c} = \log \eta + k \times \eta \times c \quad \text{Equação 3}$$

A viscosidade específica é determinada a partir da viscosidade relativa (η_{rel}), que correlaciona as viscosidades da solução (η) e do solvente (η_0), conforme a Equação 4.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad \text{Equação 4}$$

A viscosidade de um viscosímetro capilar pode ser calculada a partir da Equação 5, que, quando aplicada no cálculo da viscosidade relativa, pode ser simplificada, considerando que a densidade (ρ) da solução e do solvente são muito próximas e que a medida da viscosidade foi feita no mesmo viscosímetro (C = viscosímetro constante). Assim, a viscosidade relativa é estabelecida pela razão entre os tempos de fluxo (t, s) do líquido no viscosímetro.

$$\eta = \rho \times Cxt \quad \text{Equação 5}$$

4.2.4.3 Grau de Polimerização (DP)

O grau de polimerização (DP) das amostras foi determinado a partir de suas respectivas viscosidades intrínsecas, conforme apresentado na norma ASTM D1795-13/2021. O grau de polimerização de todas as fibras foi obtido pela Equação 6.

$$DP = (\eta) \times 190 \quad \text{Equação 6}$$

Os resultados gerados foram submetidos à análise estatística, realizada no software Statistica® 12.0 com nível de significância (α) de 5% e intervalo de confiança de 95%.

4.2.5 Difração de Raios-X (DRX)

Os estudos de difração de raios-X das amostras do resíduo verde, resíduo descolorido, algodão hidrófilo e seus respectivos filmes regenerado foram realizados com o intuito de avaliar a cristalinidade da celulose antes e depois do processo de dissolução. A técnica foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X (modelo MiniFlex600, da marca Rigaku), o tubo de

raios-x operou em 45 kV e 40 mA e a intensidade de difração foi medida no modo de reflexão a uma taxa de 0,1°/min para $2(\theta) = 5 - 90^\circ$ (LIU, Z. *et al.*, 2011). O índice de cristalinidade foi determinado de acordo com a metodologia utilizada por Duan *et al.* (2018), cujo valor de I_c (%) foi o obtido por meio da Equação 7.

$$I_c (\%) = \frac{I_{110} - I_{AM}}{I_{110}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

I_{110} = corresponde à intensidade máxima do pico em $2(\theta) = 22,5^\circ$;

I_{AM} = corresponde à intensidade da região amorfa, que está em $2(\theta) = 18^\circ$.

4.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais na estrutura do resíduo verde, resíduo descolorido, algodão hidrófilo e seus respectivos filmes regenerado, bem como, uma possível mudança de grupos funcionais após a dissolução, foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em modo de reflectância total atenuada (ATR), em equipamento Cary 660 FTIR (Agilent Technologies, EUA), na faixa de 4000-40 cm^{-1} .

4.2.7 Análise Termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo, e seus respectivos filmes regenerados foi determinado pela análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico. A análise termogravimétrica (TG) foi realizada de acordo com ASTM E1131-08 (2014), usando da TA Instruments STA 449-F3 Júpiter (Netzsch, Alemanha). Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecida a 600 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 60 mL/min (LIU, Z. *et al.*, 2011).

4.2.8 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras de algodão e de filme de celulose regenerada foi também avaliado DSC, utilizando um analisador térmico Jade-DSC (Perkin-Elmer). As

análises foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio, com um ciclo de aquecimento de 20°C a 100°C, um ciclo de resfriamento de 100°C a 0°C e novo aquecimento de 0°C até 450°C. A taxa de aquecimento e de resfriamento foi de 10 °C/min

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Dissolução da Celulose

A dissolução das amostras de resíduo verde, resíduo descolorido e o algodão hidrófilo em [Emim]Cl foi investigada utilizando microscopia óptica de luz polarizada. As Figuras 17, 18 e 19 mostram as imagens representativas da dissolução da celulose ao longo do tempo nas temperaturas de 110 °C, 120 °C e 130 °C, respectivamente. Devido à extensa estrutura cristalina da celulose, nas imagens de microscopia observa-se o estado da mistura celulose-LI durante a dissolução. As diferenças na cor das imagens são atribuídas a diferenças na configuração do microscópio e os pontos pretos nas imagens são bolhas de ar incorporadas no momento da produção das lâminas para microscopia.

Figura 17 Imagens microscópicas ópticas da dissolução do resíduo verde, resíduo descolorido, e algodão hidrófilo a 110 °C em 5x e 50x ampliação.

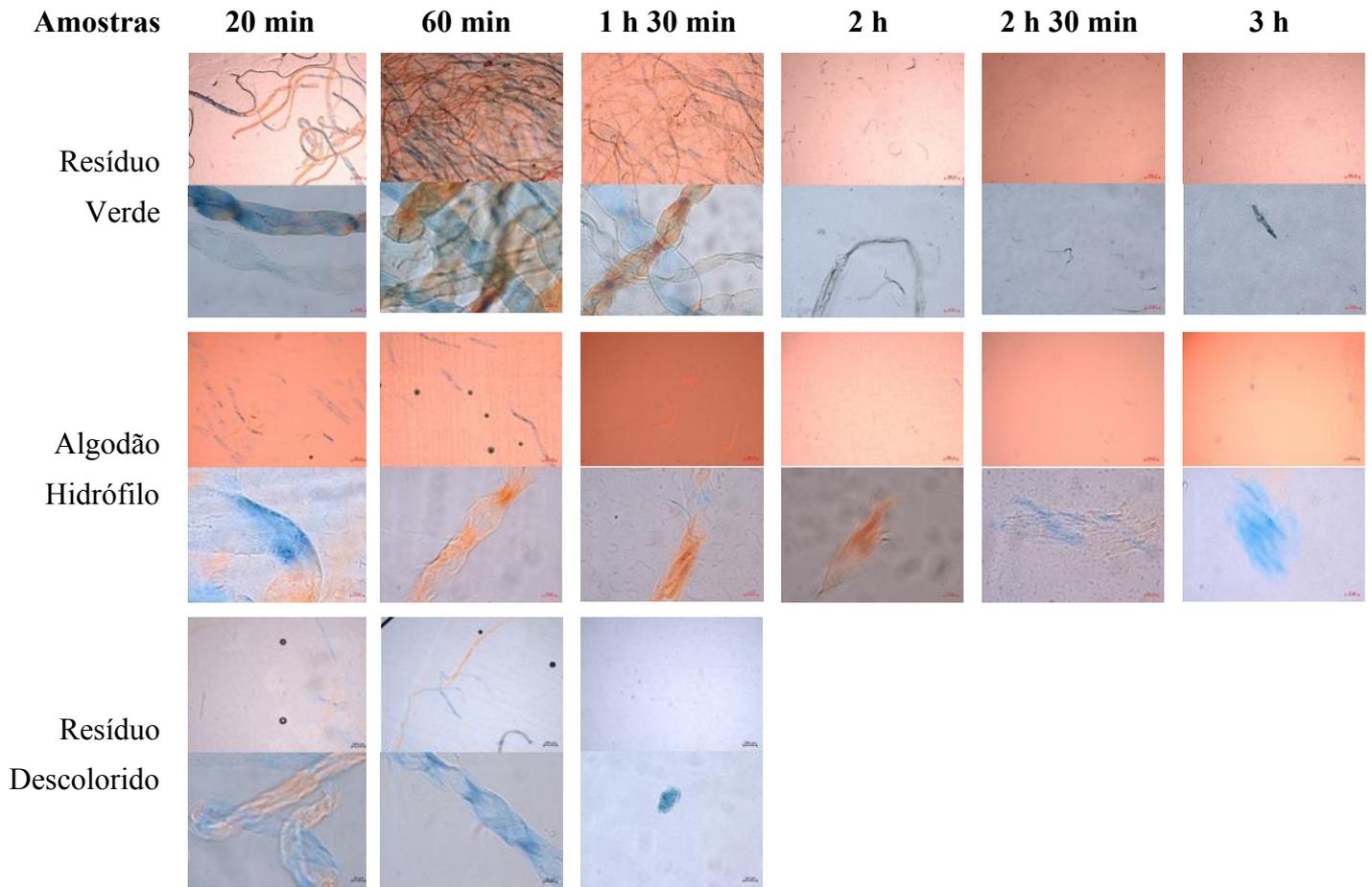


Figura 18 Imagens microscópicas ópticas da dissolução do resíduo verde a 120 °C em 5x e 50x ampliação.

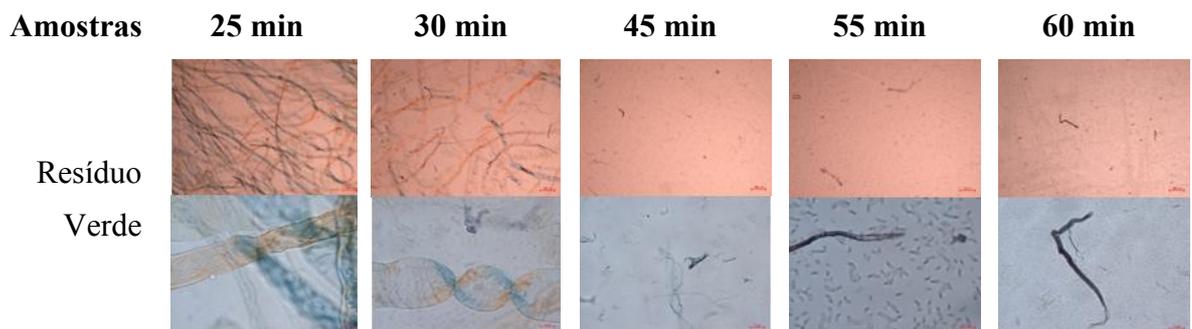
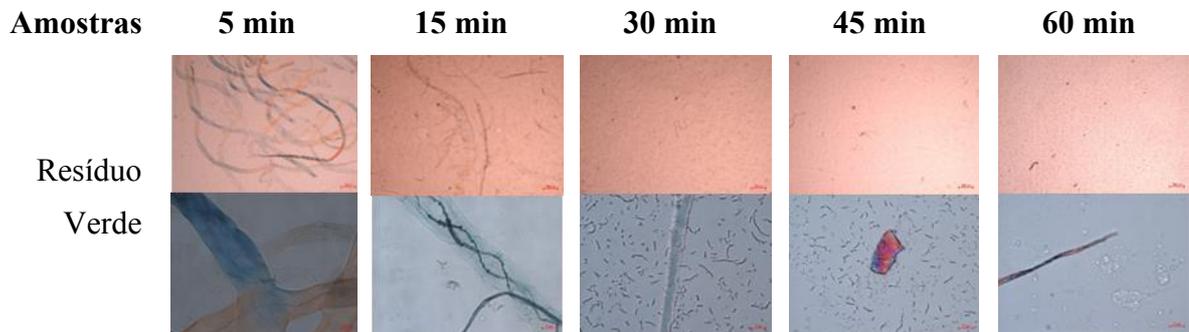


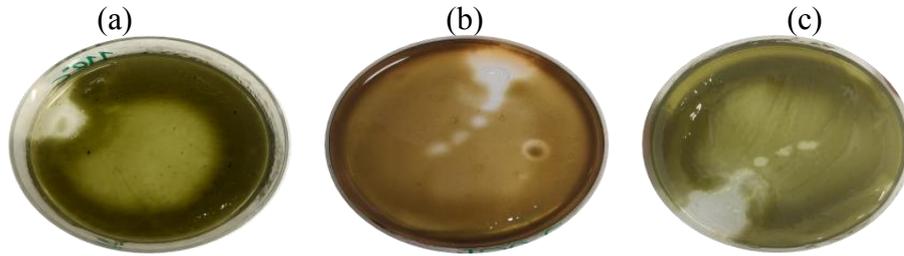
Figura 19 Imagens microscópicas ópticas da dissolução do resíduo verde a 130 °C em 5x e 50x ampliação.



Nas imagens pode-se identificar a influência do tempo sobre a temperatura de dissolução. À medida que o tempo aumenta, nota-se uma diminuição na quantidade de fibras ao longo do intervalo temporal, indicando um progresso na dissolução. Entretanto, uma exceção a essa tendência é observada na imagem correspondente a 110 °C e 20 min, na qual o resíduo de coloração verde apresenta uma quantidade menor de fibras visíveis em comparação ao tempo de 60 min. Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato do algodão ainda não se encontrar completamente homogeneizado com o líquido iônico. Como resultado, a amostra coletada da solução de dissolução não foi capaz de incorporar fibras em quantidade suficiente.

A comparação entre as imagens em diferentes temperaturas revela que o aumento da temperatura está diretamente relacionado ao aumento da solubilidade da celulose. Por outro lado, o aumento da temperatura de dissolução também promoveu a degradação da celulose mais rapidamente. A degradação da celulose foi observada através da mudança de cor da solução de dissolução, apresentando um aspecto de queimado conforme a Figura 20. Por exemplo, a uma temperatura de 110 °C, a degradação do resíduo verde ocorreu em um período de 3 h e 20 min, enquanto nas temperaturas de 120 °C e 130 °C, a degradação foi mais rápida, ocorrendo em apenas 1 h e 30 min e 1h, respectivamente. É importante destacar que o aumento da taxa de degradação da celulose pode impactar tanto a formação dos filmes regenerados quanto o grau de polimerização da celulose regenerada (LIU, Z. *et al.*, 2011). Na Figura 20 é demonstrado a degradação das soluções do resíduo verde nas temperaturas testadas.

Figura 20 Imagens dos filmes regenerados degradados após dissolução a 110 °C no tempo de 3 h 20 min (a), a 120 °C no tempo de 1 h 30 min (b) e a 130 °C no tempo de 1 h (c).



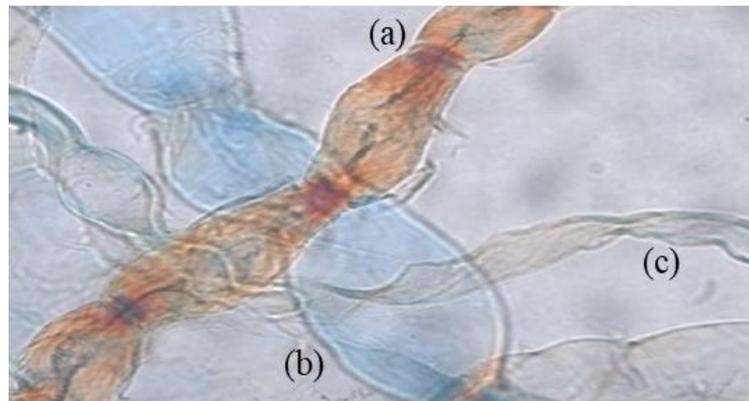
Em relação às amostras utilizadas para a dissolução em 110 °C, pode ser observado que existe diferença na dissolução. A amostra de resíduo descolorido apresentou cinética de dissolução semelhante ao algodão hidrófilo, sendo a dissolução completa obtida em 1 h e 30 min. O resíduo verde apresentou maior resistência a dissolução, ocorrendo a dissolução completa em 2 h e 30 min. A dissolução é considerada completa, apesar de ainda haver fragmentos nas micrografias referentes a estes tempos, pois estes fragmentos estão associados ao inchaço reversível da parede celular primária ou a contaminações externas, uma vez que, as amostras utilizadas são resíduos de processos industriais, onde são processadas malhas de composição mista algodão/poliéster além da malha 100% algodão (PENG *et al.*, 2017).

O maior tempo de dissolução do resíduo verde pode estar relacionado ao fato do corante estar ligado covalentemente com a molécula da celulose (CUISSINAT; NAVARD; HEINZE, 2008). As moléculas dos corantes dificultam a difusão do líquido iônico pelas regiões amorfas e cristalinas, restringindo a penetração do líquido iônico, o que resulta no aumento do tempo requerido para a dissolução (PENG *et al.*, 2017).

O fenômeno de dissolução da celulose pode ser explicado devido ao fato de a celulose ter uma estrutura na qual coexistem duas fases: regiões não cristalinas (amorfas) com diferentes níveis de ordem; e regiões cristalinas, formando estruturas cristalina de celulose I e/ou celulose II. Isso significa que há vazios ao longo das fibras, que permite a difusão do LI por pressão osmótica e forças capilares, ocorrendo assim a dissolução da celulose (PENG *et al.*, 2017). O sistema de dissolução da celulose em fibras de algodão pode ser por cinco modos de interações: dissolução rápida por desintegração em fragmentos (modo 1), grande inchaço por balonismo e dissolução completa (modo 2), grande inchaço por balonismo e nenhuma dissolução completa (modo 3), inchaço homogêneo e sem dissolução (modo 4) e sem inchaço e sem dissolução (modo 5) (CUISSINAT, Céline; NAVARD, 2008). Esses modos refletem a qualidade dos solventes, diminuindo do modo 1 para o modo 5.

O mecanismo de dissolução correspondente as micrografias de dissolução em 110°C e 120°C corresponde ao modo 2, apresentando características de intumescimento seguido de dissolução completa. O fenômeno de intumescimento ocorre quando a parede primária da celulose se divide, formando “discos” ao longo do eixo da fibra. Com isto, as camadas secundárias S1 e S2 da parede celular incham (MÄKELÄ *et al.*, 2018). As seções intumescidas não aparecem ao mesmo tempo ao longo das fibras e não atingem seu diâmetro final ao mesmo tempo. Assim como, a distância e o número dos balões variam de forma aleatória (CUISSINAT, Céline; NAVARD; HEINZE, 2008). Uma característica do mecanismo por intumescimento são as fitas helicoidais, observadas nos balões (CUISSINAT; NAVARD, 2006). A Figura 20 apresenta estas características do mecanismo por intumescimento, que corresponde à imagem microscópica da dissolução do resíduo verde na temperatura de 110 °C, no tempo de 1,5 h.

Figura 20 Intumescimento da fibra de algodão decorrente o processo de dissolução com L.I., salientando-se as observações de (a) disco, (b) balão e (c) fita helicoidal.



O inchaço da celulose pode ocorrer de modo reversível ou irreversível. O inchaço irreversível está associado a transformação da estrutura cristalina I para II, ou seja, a dissolução da celulose. O inchaço reversível ocorre na parede primária, que não se dissolve facilmente em comparação a parede secundária. Isto ocorre, devido ao fato que, o solvente não consegue quebrar as ligações de hidrogênio. Havendo apenas a desorganização das cadeias moleculares da celulose, formando fragmentos em formato de cristais durante a dissolução (PENG *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2015). Essa dinâmica explica a presença dos pequenos fragmentos que podem ser observados nos tempos de dissolução se completa, já que a estrutura da celulose passa por um processo de inchaço reversível.

Já na dissolução em 130 °C o mecanismo de dissolução é pelo modo 1, não apresentando inchaço visível antes da desintegração por fragmentos, o processo de dissolução é da superfície

para dentro. Porém, este mecanismo ocorreu em razão da rápida degradação da celulose na temperatura de 130 °C.

4.3.2 Regeneração da Celulose

A temperatura de 110 °C foi a selecionada para dar continuidade nas dissoluções, devido ao fato de possibilitar maior controle do processo, pois a degradação nas temperaturas de 120 °C e 130 °C ocorre bruscamente, como visto anteriormente. Os filmes regenerados em água após a dissolução a 110 °C nos tempos de 2,5 h para o resíduo verde e 1,5 h e para o resíduo descolorido e algodão hidrófilo, apresentaram consistência homogênea. O aspecto dos filmes regenerados obtidos para essas condições pode ser visualizado nas imagens da Figura 21.

Figura 21 Imagens dos filmes regenerados após dissolução nas cores (a) verde, (b) descolorido e (c) algodão hidrófilo.



Os filmes exibiram uma textura lisa e uma notável homogeneidade. Eles apresentaram uma espessura fina, brilhantes e não apresentavam fissuras. Além disso, os filmes foram flexíveis e facilmente manuseados após o término do processo de secagem e durante as análises. É importante destacar a notável preservação da cor original da amostra após o processo de dissolução e regeneração. A manutenção da cor intrínseca elimina a necessidade de submeter as fibras ao processo de tingimento, o que confere benefícios significativos em termos ambientais e econômicos, fortalecendo a sustentabilidade desse método de reciclagem. A celulose regenerada tem o corante incorporado à estrutura, o qual deve se comportar como materiais que tem corante incorporado ao polímero fundido, o que confere mais estabilidade da cor frente as variações ambientais e de uso que estará sujeita. Além disso, vale destacar que a coloração do resíduo não contaminou a solução remanescente do líquido iônico, permitindo, assim, a reciclagem e reutilização desse solvente.

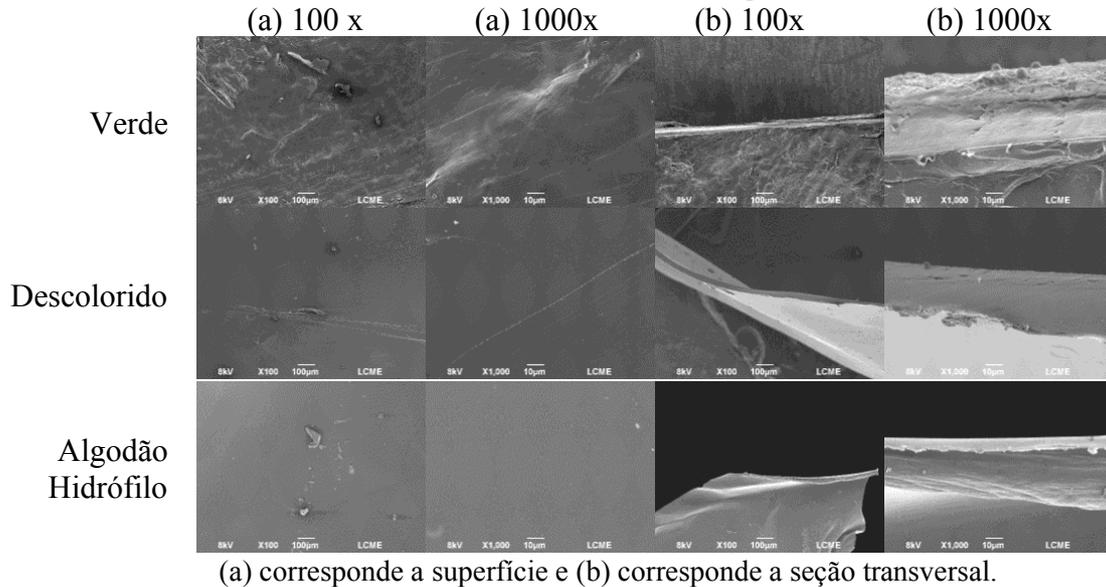
O filme produzido a partir do resíduo descolorido demonstrou a formação de um filme transparente, assemelhando-se ao algodão hidrófilo. Essa semelhança em suas propriedades indica que o processo de regeneração foi bem-sucedido, resultando em um material com potencialidades similares ao algodão hidrófilo.

A preservação da cor e a transparência do filme representam características altamente desejáveis para diversas aplicações em setores como o têxtil, embalagens e outras indústrias que demandam materiais esteticamente atraentes e funcionais. Essas vantagens adicionais tornam essa abordagem de reciclagem ainda mais atrativa e promissora para contribuir com a sustentabilidade e o aproveitamento consciente de recursos.

4.3.3 Propriedades Morfológicas

Para determinar a morfologia dos filmes de celulose obtidos a partir do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo, as amostras foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV (Figura 22) indicaram que em todos os filmes o processo de dissolução foi completo, não evidenciando a presença de fibras não dissolvidas na superfície, nem na seção transversal. Os filmes exibiram uma morfologia homogênea, indicando que o processo de coagulação ocorreu de forma uniforme. As seções transversais revelaram uma morfologia densa, compacta e fina. Em todas as amostras, especialmente no filme derivado do resíduo verde, foram observados pequenos nódulos e contornos, provavelmente decorrentes de impurezas presentes no resíduo. É importante ressaltar que, em um processo industrial, essas impurezas seriam retidas por meio de filtração antes do processo de regeneração. Dessa forma, as etapas de purificação garantiriam a obtenção de filmes mais puros e com morfologia ainda mais homogênea. A morfologia mais lisa dos filmes obtidos a partir do resíduo descolorido e do algodão hidrófilo indica um maior grau de orientação molecular (PANG *et al.*, 2015; ZHONG *et al.*, 2013).

Figura 22 Imagens de MEV da superfície e seção transversal dos filmes regenerados do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo.



As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas neste estudo mostraram semelhanças com as imagens relatadas por Xia *et al.* (2021). Nesse trabalho, os pesquisadores prepararam filmes de celulose regenerada a partir de resíduo têxtil de poliéster- algodão, dissolvendo o algodão com o líquido iônico cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl). Além disso, a morfologia da seção transversal observada nos filmes foi compatível com a apresentada por Amalinia *et al.* (2019). Esses pesquisadores utilizaram fibra do cacho vazio de dendê como fonte de celulose e dissolveram-na em líquido iônico, empregando o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Cl]) como solvente. Outra observação relevante é que as imagens de MEV dos filmes regenerados por Zhou e Wang (2021) também exibiram pequenos nódulos, similar ao desse estudo. A morfologia dos filmes regenerados por Zhou e Wang (2021) é semelhante ao apresentado neste trabalho. Zhou e Wang, empregaram resíduos de camisetas, lençóis e jeans feitos de 100% algodão para a dissolução, investigando diferentes soluções como ácido sulfúrico aquoso, solução aquosa de NaOH/ureia e LiCl/DMAc para esse processo.

4.3.4 Grau de Polimerização (DP)

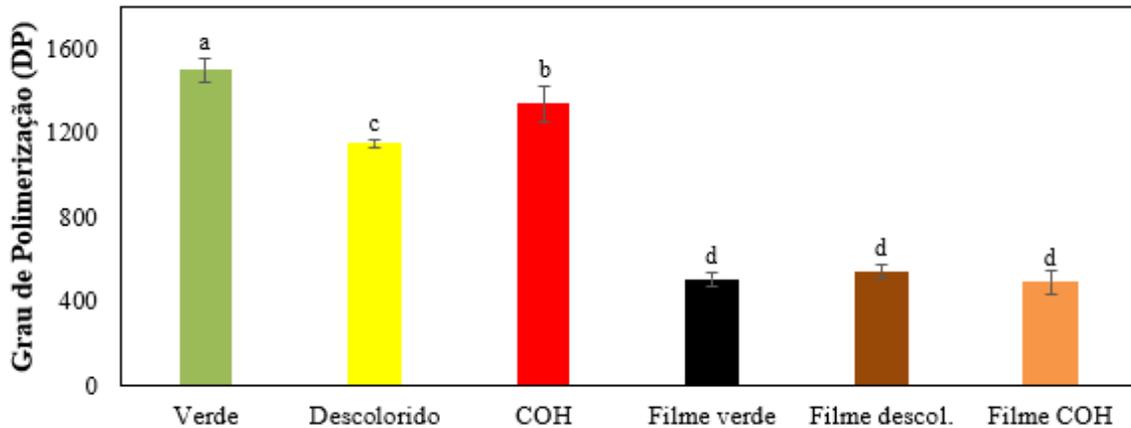
O grau de polimerização é uma importante propriedade da celulose regenerada, tendo efeito crucial nas propriedades mecânicas (LIU, Z. *et al.*, 2011). A viscosimetria é a técnica

mais utilizada por ser rápida e barata para determinar o DP. Além disso, segue uma metodologia padronizada e simples, que não requer equipamentos robustos ou mão de obra especializada (HALLAC; ARTHUR J. RAGAUSKAS, 2011). No entanto, este método pode ser de difícil aplicação em muitos polímeros, devido a etapa de dissolução. Isso ocorre principalmente porque o polímero precisa ser dissolvido em um solvente específico (CUEN) para a determinação do DP (AHN *et al.*, 2019). No caso de materiais celulósicos à base de algodão tingidos com corantes reativos, a solução de celulose em CUEN não é capaz de dissolvê-los, sendo necessário um pré-tratamento para conseguir a dissolução da celulose.

Nesse contexto, foi conduzido um estudo para investigar a influência da hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico no DP de resíduos de algodão tingidos com corantes reativos, provenientes do processo de escovação têxtil. Esse estudo completo encontra-se no Apêndice B. Em resumo, os resultados obtidos demonstraram que a hidrólise ácida de 30 min utilizando ácido sulfúrico 0,5 M reduziu o peso molecular e permitiu a completa dissolução da celulose, possibilitando, assim, a determinação do DP. É importante salientar que o valor obtido é uma estimativa, pois o valor real corresponderia às amostras sem o pré-tratamento de hidrólise ácida.

A Figura 23 apresenta o grau de polimerização (DP) das amostras de resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo, bem como seus respectivos filmes regenerados após o prévio tratamento por hidrólise ácida. Ao analisar os dados, foi observado que as amostras de resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo apresentam diferenças significativas entre si com um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). O resíduo verde exibiu o maior DP, com um valor de 1500 ± 59 , seguido pelo algodão hidrófilo com DP de 1342 ± 84 , enquanto o resíduo descolorido apresentou o menor DP, com 1150 ± 22 . Por outro lado, em relação aos filmes regenerados obtidos a partir do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo, constatou-se que não há diferenças significativas entre eles em termos de DP, indicando que esses filmes são estatisticamente semelhantes. Os valores do DP dos filmes regenerados foram os seguintes: 503 ± 30 para o filme proveniente do resíduo verde, 540 ± 36 para o filme originado do resíduo descolorido e 484 ± 56 para o filme obtido do algodão hidrófilo.

Figura 23 Grau de polimerização das amostras de resíduos e algodão hidrófilo (COH) e seus respectivos filmes regenerados.



As barras de erro correspondem ao desvio padrão da média obtida a partir de amostras em triplicata. As letras acima das barras representam a significância estatística dos resultados, de acordo com o teste Tukey HSD: valores médios que compartilham pelo menos uma letra comum não são estatisticamente diferentes ($p > 0,05$).

Apesar do tratamento de hidrólise ácida reduzir o DP, os valores obtidos foram consistentes com os relatados na literatura. Os valores de DPs para o resíduo verde, resíduo descolorido e o algodão hidrófilo são compatíveis ao grau de polimerização apresentado por Raut *et al.* (2015), que utilizaram celulose comercial como matéria-prima e obtiveram um DP de 1644. Liu *et al.* (2019), por exemplo, utilizaram resíduos de 100% algodão, provenientes de camisas, para produzir celulose regenerada com um DP de 1800. Ribeiro *et al.* (2021), empregaram pasta de celulose industrial de eucalipto no processo de dissolução, com um DP de 1100. Li *et al.* (2022), investigaram a descoloração de resíduos de algodão tingidos com corantes reativos, no qual, apresentava DP de 1327. Essas comparações indicam que os DPs encontrados nesse estudo são condizentes com os valores reportados por outros pesquisadores, mesmo considerando diferentes matérias-primas.

Para os filmes regenerados, os valores observados corroboram com DPs demonstrados por de Silva e Byrne (2017), que utilizaram resíduo têxtil como fonte de celulose e cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio, [AMIM]Cl, para o processo de dissolução a 100 °C. O DP obtido para o filme regenerado nesse estudo foi de 550. Outro estudo conduzido por Kosan, Michels e Meister (2008), investigou a dissolução de palha de sulfato de eucalipto e polpa de linters de algodão utilizando diferentes líquidos iônicos imidazólicos. Nessa pesquisa, a celulose regenerada da polpa de linters de algodão apresentou um DP variando de 434 a 445, enquanto a polpa de eucalipto apresentou um DP variando de 516 a 537, utilizando solução de sulfato de cobre amoniacal (CUOXAM) como solvente de dissolução para a determinação do DP. Vale

ressaltar que os DPs dos filmes regenerados foram superiores ao da viscosa comercial (DP de 300-450) produzida pelo método tradicional de viscosa (MENDES; PRATES; EVTUGUIN, 2021).

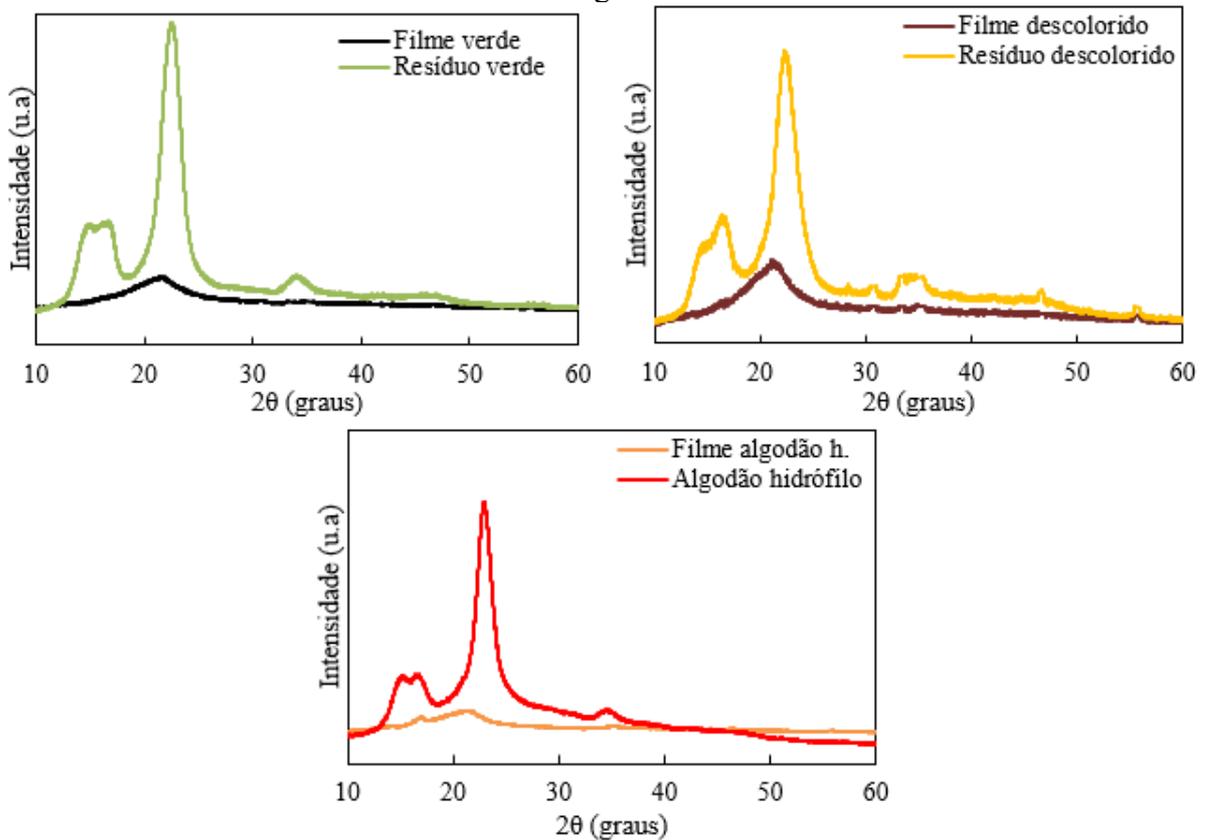
A diminuição do DP dos filmes regenerados indica a diminuição da massa molar média do polímero após a regeneração esse fenômeno ocorre devido à interação entre o líquido iônico e as cadeias moleculares da celulose durante a etapa de dissolução. Essa interação promove a quebra das ligações de hidrogênio, tanto intramoleculares quanto intermoleculares (SIRVIO, 2019; UTO; YAMAMOTO; KADOKAWA, 2018). Durante o processo de regeneração da celulose, ocorrem mudanças que envolvem o rearranjo das cadeias moleculares em estruturas menores e a formação de estruturas moleculares amorfas, assim como a degradação da celulose, o que resulta em um DP reduzido (ARAÚJO *et al.*, 2016; JIANG, W. *et al.*, 2011).

4.3.5 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios X (DRX) do resíduo verde, resíduo descolorido e o algodão hidrófilo com seus respectivos filmes de celulose regenerada são mostrados na Figura 24. Observou-se que os resíduos e o algodão hidrófilo apresentaram ângulos típicos de difração da celulose I (2θ) em aproximadamente $14,8^\circ$, $16,6^\circ$, $22,4^\circ$ e $34,5^\circ$, que foram atribuídos aos planos de rede (-110), (110), (200) e (004), respectivamente (TAN *et al.*, 2019). Os difratogramas revelaram uma estrutura relativamente ordenada com pico acentuado a $22,4^\circ$ (200) e dois picos difusos entre $14,8$ e $16,6^\circ$ (-110 e 110), sendo que o pico mais acentuado a $22,6^\circ$ indicou a região de maior cristalinidade (PANG *et al.*, 2015).

Os padrões de DRX dos filmes regenerados apresentam difratogramas diferentes, com pico entre $20,2^\circ$ (110) e $21,5^\circ$ (020), representando a forma cristalina da celulose tipo II (LI, X. *et al.*, 2020). Esses resultados indicam uma transição cristalina da celulose I para a celulose II durante o processo de dissolução e regeneração, conforme mostrado por Xia *et al.* (2021), que obteve perfis semelhantes. Demonstrando que o líquido iônico quebrou as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da celulose (LV *et al.*, 2015), e a reconstrução da rede de ligações de hidrogênio ocorreu durante o processo de precipitação, facilitando a formação da estrutura cristalina da celulose II (TAN *et al.*, 2019).

Figura 24 Padrões de DRX das amostras de resíduos e algodão hidrófilo e seus respectivos filmes regenerados.



O índice de cristalinidade influencia na resistência e rigidez das fibras (J. W. S. HEARLE, 2008). O índice de cristalinidade calculado para o resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo foram de 78,04%, 74,47% e 71,42%, respectivamente. Sendo superior ao dos filmes regenerados, que apresentaram índice de cristalinidade de 34,94%, 17,55% e 20,42% para os filmes de resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo, respectivamente. A diminuição semelhante nos valores de índice de cristalinidade após a dissolução e regeneração da celulose foi relatada anteriormente na literatura (PANG *et al.*, 2015; TAN *et al.*, 2019). Esta redução no índice de cristalinidade indica que o líquido iônico destruiu ou modificou a forma cristalina original da celulose e as ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar (PANG *et al.*, 2015). Além disso, as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares se reorganizaram na solução de anti-solvente, resultado em uma estrutura cristalina da celulose II (LI, X. *et al.*, 2020). Isto significa que os filmes regenerados obtiveram uma estrutura mais estável após a reorganização e rearranjo das ligações de hidrogênio (STOLARSKA *et al.*, 2017).

4.3.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi utilizada para analisar as mudanças na estrutura química do resíduo verde, resíduo descolorido e do algodão hidrófilo, com seus respectivos filmes de celulose regenerada, conforme as Figuras 25, 26 e 27. A comparação entre os espectros dos filmes regenerados e dos resíduos indica que ocorreu reação química, além da quebra de ligações de hidrogênio. A banda larga de absorção a $3100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibração de alongamento de grupos OH, indicando a ligação inter e intramolecular de hidrogênio nas cadeias de celulose (TAN *et al.*, 2019). A vibração de alongamento simétrica de $-\text{CH}$ foi observada em 2900 cm^{-1} . A banda a 1629 cm^{-1} é provavelmente devido à flexão da água adsorvida (PANG *et al.*, 2015). A absorção em 1430 cm^{-1} é característica da deformação de grupos CH_2 . Nos filmes celulose regenerada, a banda de absorção a 1313 cm^{-1} é atribuído a vibração tesoura de CH_2 (LI, X. *et al.*, 2020). As bandas na faixa entre 1064 cm^{-1} estão relacionadas com a vibração esquelética do anel de anidroglicose C-O-C (LV *et al.*, 2015). A banda forte a 1027 cm^{-1} é atribuída ao alongamento característico C-O-O. A pequena banda em 894 cm^{-1} representa a região amorfa da celulose, atribuída à ligação β da celulose (DE SILVA; BYRNE, 2017).

Figura 25 Imagens FTIR das amostras de resíduo verde e seu respectivo filme regenerado.

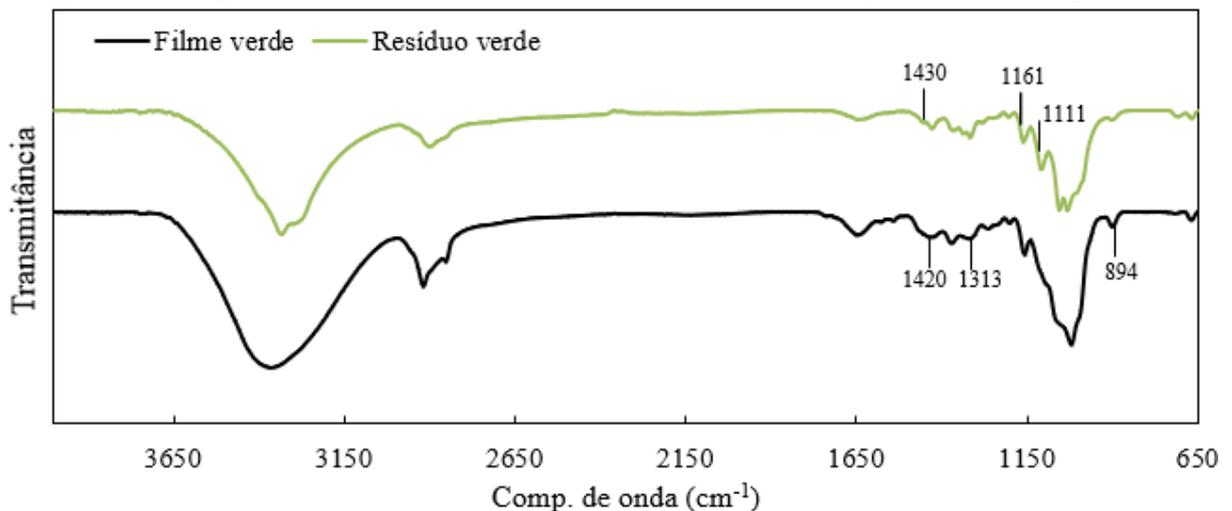


Figura 26 Imagens FTIR das amostras de resíduo descolorido e seu respectivo filme regenerado.

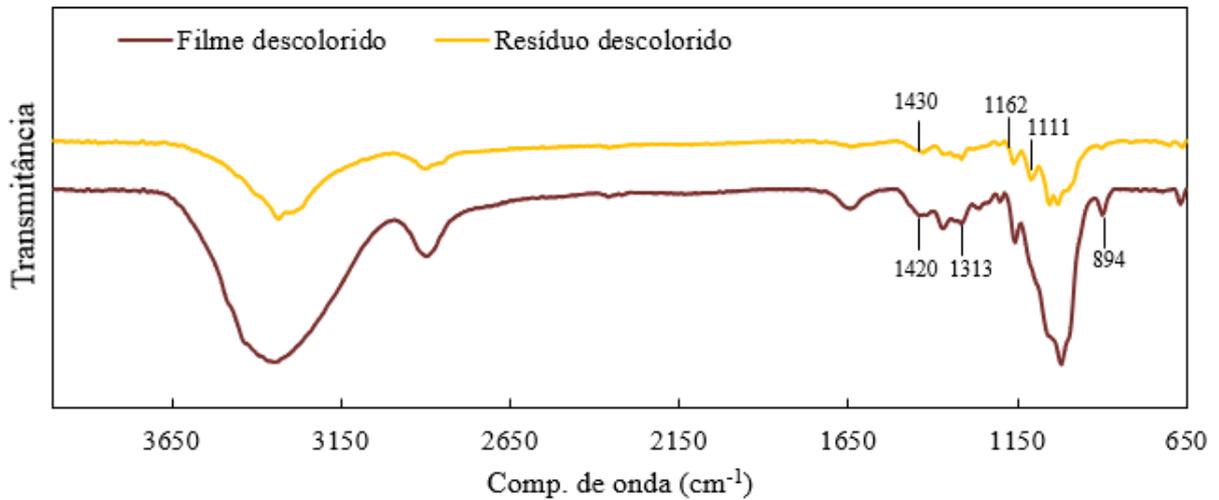
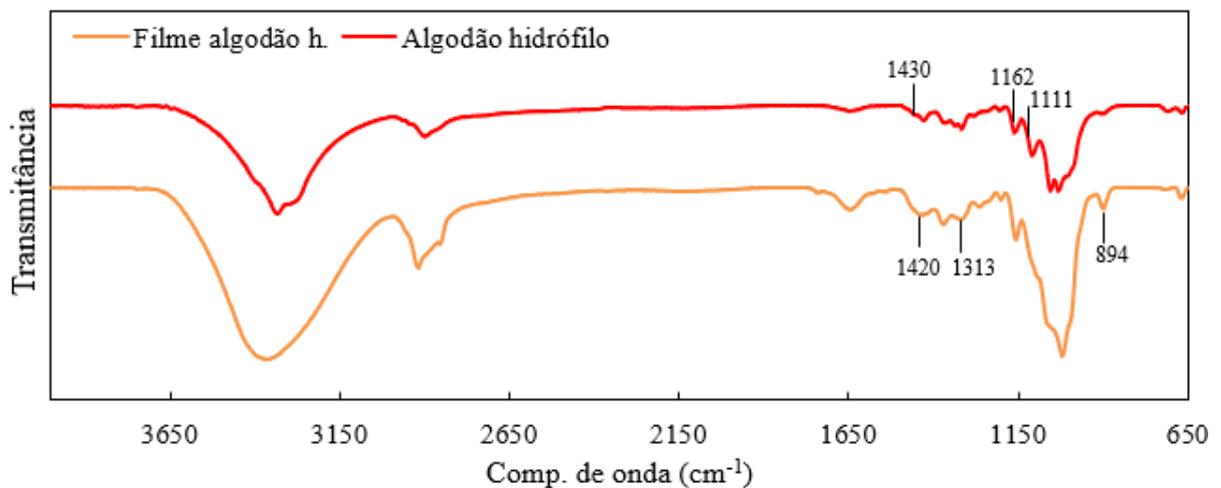


Figura 27 Imagens FTIR das amostras de algodão hidrófilo e seu respectivo filme regenerado.



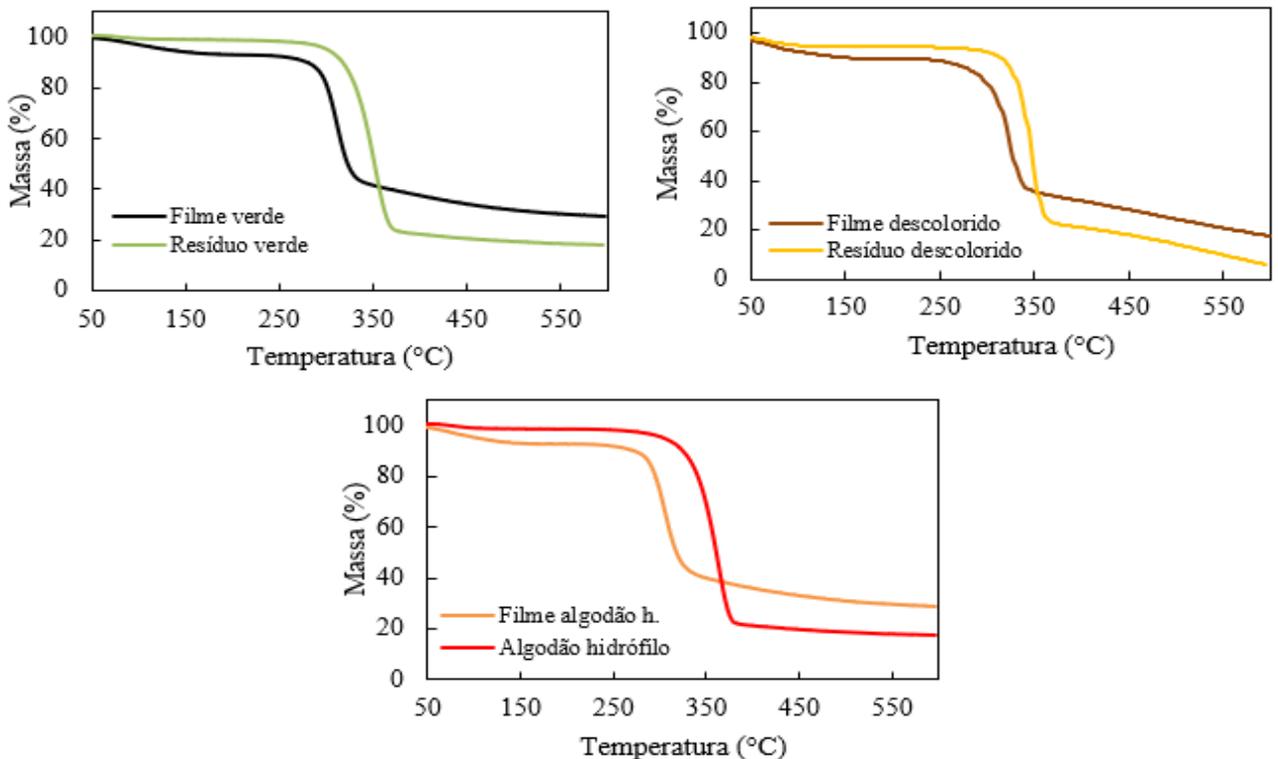
As bandas de absorção 1645, 1430, 1313, 1162, 1111, 1052, 995 e 895 cm⁻¹ são utilizadas para estudar a cristalinidade da celulose e as mudanças ocorridas durante o processo de dissolução, pois o espectro da celulose cristalina I se difere da celulose II nestas bandas (CARRILLO *et al.*, 2004; DISSANAYAKE *et al.*, 2018, 2019). Como pode ser observado, as bandas características da celulose I em 1430 e 1111 cm⁻¹, que são encontradas nas amostras de resíduos e algodão hidrófilo, não foram encontradas para as amostras de filme de celulose. A faixa a 1420 cm⁻¹ para amostras de filme é característica de celulose II e celulose amorfa (PANG *et al.*, 2015). Além disto, a banda mais significativa e bem definida em 894 cm⁻¹ e as bandas em 3336 cm⁻¹ mais largas, corroboram para a comprovação da ausência da celulose I nos filmes

de celulose regenera, visto que está relacionado com a celulose amorfa (CARRILLO *et al.*, 2004). Com estes resultados, se comparados os espectros entre as amostras de resíduos e algodão com os filmes de celulose, pode-se afirmar que o filme de celulose regenerado é composto principalmente de celulose II e celulose amorfa.

4.5.6 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) e a derivada das curvas termogravimétricas (DTG) foram realizadas para estudar a estabilidade térmica dos resíduos, algodão hidrófilo e seus respectivos filmes, sendo exibidas nas Figuras 28 e 29, respectivamente. Para todas as amostras, ocorreu uma perda de massa entre 70 e 170 °C, que corresponde ao processo de dessorção da água devido a umidade absorvida das amostras (PANG *et al.*, 2015). No caso dos filmes regenerados, a perda de massa devido à umidade foi mais significativa, atingindo aproximadamente 7%. Isso se deve ao fato das fibras de celulose regenerada possuírem *regain* entre 11% e 14%, enquanto às fibras de algodão têm um *regain* de 7%. Como resultado dessa diferença, as fibras regeneradas têm a capacidade de absorver uma quantidade maior de umidade (GORDON; HSIEH, 2007; RANA *et al.*, 2014b).

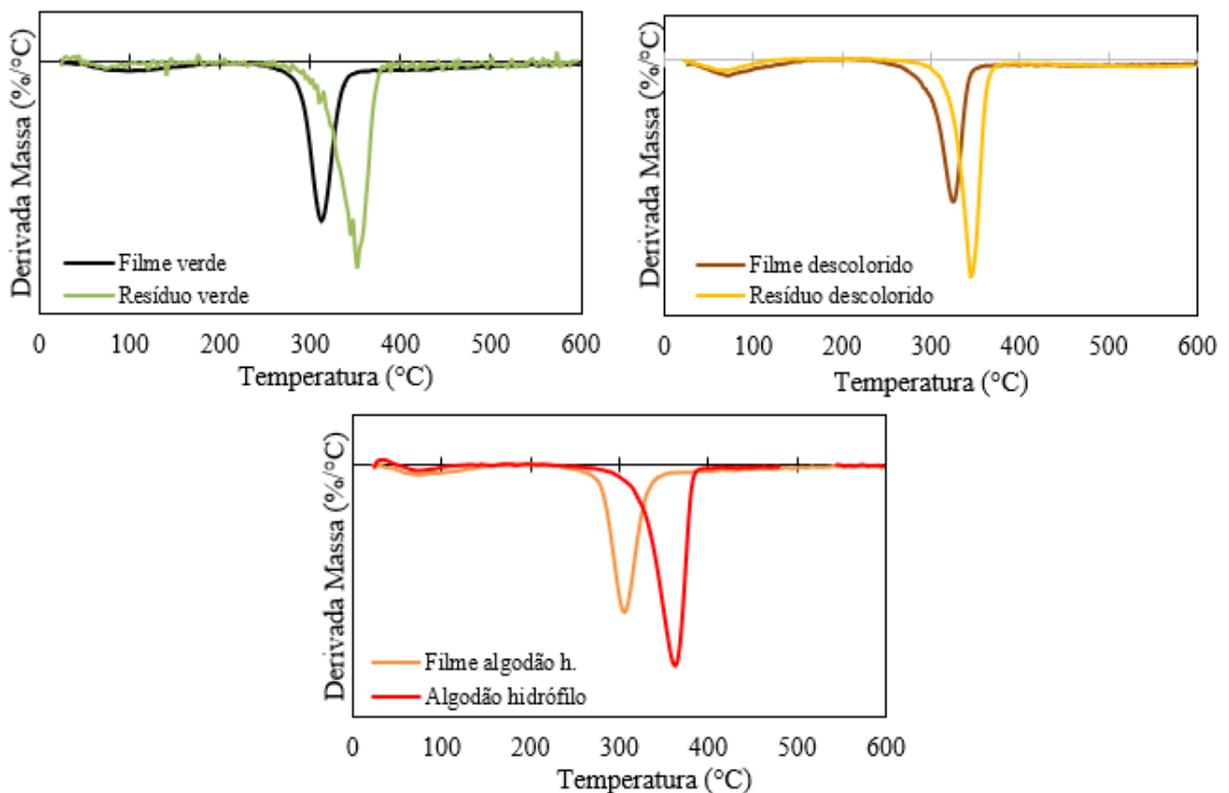
Figura 28 Imagens TG das amostras originais e seus filmes regenerados



A principal etapa de perda de massa das amostras ocorreu na faixa de 250 °C a 394 °C devido a despolimerização, desidratação e degradação da celulose, ocorrendo em apenas um processo de pirólise na curva DTG (TAN *et al.*, 2019). Os dados de temperatura de início (Ti), temperatura final (Tf) e temperatura de máxima taxa de degradação (Tmax) para cada amostra estão sumarizados na Tabela 8. Em relação às amostras de algodão, verificou-se que a temperatura da taxa máxima de degradação (Tmax) foi inferior para a amostra descolorida.

Os filmes regenerados demonstraram uma estabilidade térmica inferior e uma faixa de degradação mais restrita em comparação às amostras de algodão. Pode-se inferir que a estabilidade térmica está intrinsecamente ligada à cristalinidade, uma vez que o processo de pirólise da celulose ocorre gradualmente, avançando da região não cristalina para a cristalina (ZHOU, L. *et al.*, 2021). Consequentemente, quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as temperaturas de degradação e maior é a estabilidade térmica (DE SILVA; BYRNE, 2017). Este fenômeno justifica a diminuição na estabilidade térmica dos filmes regenerados, uma vez que a cristalinidade foi reduzida após o processo de dissolução. Contudo, os filmes regenerados ainda mantiveram estabilidade térmica compatível com as fibras comerciais de lyocell, viscose e modal (LI, X. *et al.*, 2020).

Figura 29 Imagens DTG das amostras originais e seus filmes regenerados



A perda de massa nas amostras de algodão foi de aproximadamente 74%, enquanto nos filmes regenerados essa perda de massa média foi de cerca de 52%. A diminuição na perda de massa dos filmes regenerados pode ser atribuída à baixa cristalinidade presente nas amostras (LIU, H. *et al.*, 2023). Conforme evidenciado na Tabela 8, nota-se que o percentual de massa residual a 600 °C no resíduo descolorido (6%) foi inferior ao das demais amostras de algodão (15% e 18%). Essa disparidade pode estar associada ao processo de descoloração, pelo qual o resíduo descolorido foi submetido. No caso dos filmes regenerados, o percentual de massa residual a 600 °C variou entre 17% e 29%. O carvão residual pode estar correlacionado com o conteúdo não cristalino das amostras, ou seja, um aumento na proporção de componentes não cristalinos poderia resultar em um rendimento maior de carvão durante o processo de degradação (LIU, W. *et al.*, 2019). A diferença entre o percentual de massa residual demonstrada entre as amostras de algodão e os filmes regenerados está associado ao fato da celulose sofrer degradação durante o processo de dissolução com líquido iônico, resultando em um novo material com estrutura celulose tipo II e com maior estabilidade térmica, cujo resultado foi confirmado nos estudos de Wei *et al.* (2022).

Tabela 8 Temperatura do início da degradação (T_i), temperatura final da degradação (T_f), temperatura do pico de degradação (T_p), perda de massa (%) e rendimento de massa a 600 °C (%).

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	T_p (°C)	Perda de Massa (%)	R. max (%)
Resíduo Verde	282	389	364	77	15
Resíduo Descolorido	288	385	345	71	6
Algodão Hidrófilo	276	395	363	76	18
Filme Verde	272	339	336	50	19
Filme Descolorido	258	345	323	52	17
Filme Algodão Hidrófilo	256	356	306	51	29

4.5.7 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

O termograma de calorimetria de varredura diferencial (DSC) das amostras de resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo, juntamente com seus respectivos filmes regenerados, é apresentado na Figura 30. Entre as principais aplicações do DSC estão a

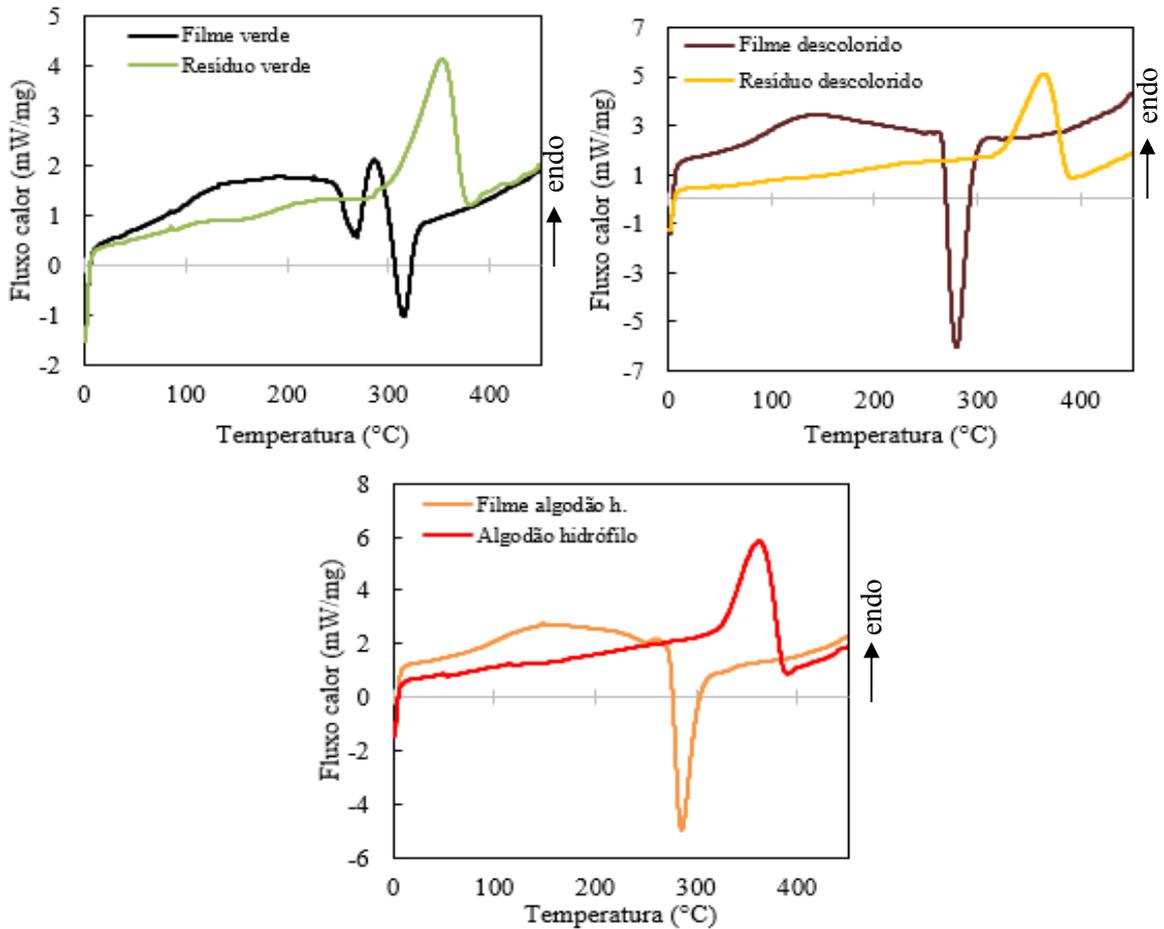
determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c), além da cinética reacional como degradação e reações químicas (CANEVAROLO, 2002).

Todas as amostras exibiram uma transição vítrea entre as temperaturas 75 °C a 120 °C, no qual, durante o aquecimento as cadeiras poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade. Coincidentemente com a transição vítrea, há um processo de desidratação que acontece em temperaturas acima de 120 °C (CANEVAROLO, 2002; SZCZEŚNIAK; RACHOCKI; TRITT-GOC, 2008). As amostras de resíduos e algodão hidrófilo apresentaram pico endotérmico acentuado, que corresponde a temperatura de fusão cristalina, neste ponto, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos, tornando o polímero flexível (CANEVAROLO, 2002). As temperaturas de fusão cristalina foram medidas em 355 °C para o resíduo verde, 368 °C para o resíduo descolorido e 364 °C para o algodão hidrófilo, o que está em concordância com os picos de temperatura de degradação observados na análise termogravimétrica. Ribeiro *et al.* (2021) também apresentou um termograma de DSC para celulose industrial com temperatura de fusão cristalina semelhante às encontradas neste estudo.

Os filmes regenerados demonstraram pico exotérmico, observado a uma temperatura de 316 °C para o filme do resíduo verde, 280 °C para o filme do resíduo descolorido e 285 °C para o filme de algodão hidrófilo. O pico exotérmico é referente ao processo de degradação da celulose, devido a despolimerização da cadeia em função da ruptura das ligações glicosídicas (GURUDATT; TRIPATHI, 1998). A ausência do pico endotérmico de fusão nos filmes regenerados, está relacionado ao fato do filme regenerado ser predominantemente amorfo. O filme regenerado do resíduo verde apresentou eventos térmicos diferente dos demais filmes regenerados. Esses picos exotérmicos (268 °C) e endotérmico (290 °C) podem estar associados aos corantes reativos presentes na composição da cor (LAURENTINO, 2022).

A estabilidade térmica está relacionada ao índice de cristalinidade das amostras; quanto mais cristalina a amostra, mais estável termicamente o polímero (ZHOU, L. *et al.*, 2021). Portanto, como comprovado pelos resultados de DRX e TGA, o filme regenerado do resíduo verde apresentou maior temperatura de degradação, pois possuía o maior índice de cristalinidade. O filme de algodão hidrófilo, assim como apresentou o segundo maior índice de cristalinidade, também apresentou a segunda maior temperatura de degradação. O mesmo ocorreu para o filme do resíduo descolorido, que tinha o menor índice de cristalinidade e menor temperatura de degradação. A temperatura de cristalização não foi obtida, uma vez que essa ocorre durante o resfriamento das amostras, e a curva de DSC apresenta apenas o aquecimento das amostras.

Figura 30 Imagens DSC das amostras de resíduos e algodão hidrófilo e seus respectivos filmes regenerados.



As curvas de DSC dos filmes regenerados apresentadas por Mqoni *et al.* (2022a) e Phadagi *et al.* (2021) foram semelhantes a curva de DSC dos filmes regenerados deste estudo. Mqoni e colaboradores (2022a) investigaram a eficácia de misturas de líquidos iônicos (acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][OAc]) e tiocianato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][SCN])) para dissolver celulose. Já Phadagi *et al.* (2021) estudaram o efeito do cosolvente DMF no processo de dissolução de celulose realizado em [BMIM][Cl], [AMIM][Cl] e [BMPy][Cl].

4.4 CONCLUSÃO

Em conclusão, este estudo demonstra de forma viável a obtenção de filmes de celulose regenerados a partir de resíduos verdes e descoloridos gerados durante o processo de felpagem têxtil. A dissolução da celulose foi realizada com sucesso utilizando o líquido iônico

[EMIM]Cl, sendo a temperatura de dissolução de 110 °C mais adequada frente às temperaturas mais elevadas (120 °C e 130 °C). A análise da cinética de dissolução e comportamento de intumescimento, realizada por microscopia óptica de luz polarizada ao longo do tempo, revelou diferenças significativas entre os resíduos, permitindo alcançar a dissolução completa da celulose em 1 h e 30 min para resíduo descolorido e algodão hidrófilo, e em 2 h e 30 min para resíduo verde.

Um aspecto relevante é a preservação da cor original das amostras após o processo de dissolução e regeneração, o que elimina a necessidade de tingimento e torna o método de reciclagem mais sustentável e econômico. Além disso, o filme produzido a partir do resíduo descolorido mostrou-se transparente, assemelhando-se ao algodão hidrófilo. As análises microscópicas revelaram morfologias uniformes nos filmes regenerados, porém, pequenos nódulos e contornos foram observados, principalmente no filme proveniente do resíduo verde, os quais podem ser decorrentes de impurezas contidas no resíduo.

As análises de DRX e FTIR confirmaram a transformação da celulose da forma cristalina I para II após os processos de dissolução e regeneração. Além disso, a análise da degradação térmica revelou um processo de perda de peso em duas etapas, com a primeira etapa atribuída à evaporação da água e a segunda etapa correspondente à degradação da celulose. Os filmes de celulose regenerada exibiram menor estabilidade térmica em comparação com os resíduos residuais, devido à cristalinidade reduzida.

Essas descobertas destacam o potencial de regeneração de fibras de celulose a partir de resíduos de algodão que, de outra forma, seriam destinados ao descarte em aterros sanitários. Esse estudo contribui para o desenvolvimento de processos sustentáveis de reciclagem e reaproveitamento de resíduos da indústria têxtil, reduzindo o impacto ambiental e promovendo a economia circular no setor. Pesquisas futuras devem se concentrar na otimização dos parâmetros do processo e na investigação das propriedades e aplicações potenciais desses filmes de celulose regenerada, visando maximizar seus benefícios e aplicações em diversas indústrias.

5 FILAMENTOS DE CELULOSE REGENERADA FUNCIONALIZADOS COM ZnO OBTIDO POR FIAÇÃO À ÚMIDO EM SISTEMA LÍQUIDO IÔNICO/COSOLVENTES A PARTIR DE RESÍDUO COLORIDO DE ALGODÃO

5.1 INTRODUÇÃO

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza, sendo um recurso renovável e biodegradável (DISSANAYAKE *et al.*, 2018). Deste modo, tem atraído o interesse substancial em diversos campos, como por exemplo na indústria têxtil. No entanto, seu processamento é dificultado devido à sua insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos (XU *et al.*, 2019). Para superar essa limitação, vários solventes têm sido relatados para a dissolução de celulose, como os líquido iônicos (LIs) (PAIVA *et al.*, 2022).

Os LIs são solventes capazes de dissolver diretamente a celulose e podem ser definidos como sais fundidos ou eletrólitos líquidos com pontos de fusão abaixo de 100 °C (HERMANUTZ *et al.*, 2019a). Entre os LIs, aqueles à base de imidazólio têm sido extensivamente investigados devido à sua alta capacidade de dissolução, como o Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl) e o Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Cl) (XU; CAO; WANG, 2015). Durante o processo de dissolução, o LI difunde-se entre as cadeias moleculares da celulose e promove a quebra das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (UTO; YAMAMOTO; KADOKAWA, 2018). No entanto, a alta viscosidade dos LIs apresenta um desafio para o processo de dissolução e regeneração da celulose.

Para contornar essa dificuldade, solventes orgânicos polares apróticos, como o dimetilsulfóxido (DMSO) e a dimetilformamida-N,N (DMF), têm sido adicionados como cossolventes para reduzir a viscosidade da solução, sem provocar a precipitação da celulose (HUO; LIU; WANG, 2013). A combinação líquido iônico/cossolvente reduz eficientemente a viscosidade do sistema de dissolução de celulose regenerada, criando interações intermoleculares entre a celulose e outras cadeias poliméricas (MA *et al.*, 2020). A adição de cossolventes, apesar de serem incapazes de dissolver a celulose por conta própria, oferece vantagens como facilidade de dissolução em baixas temperaturas, maior eficiência na dissolução e redução do uso de LIs, resultando em uma diminuição dos custos do processo (SHAMSURI; ABDAN; JAMIL, 2021; XU *et al.*, 2019).

Segundo Andanson *et al.* (2014) dimetilsulfóxido (DMSO) é utilizado como cossolvente, devido à sua capacidade de solvatação e rápida dissolução da celulose. É um solvente de baixa volatilidade, mas em altas temperaturas pode evaporar e gerar vapores inaláveis. A toxicidade do DMSO varia de acordo com a concentração e o modo de utilização. (SIGMA-ALDRICH, 2006b). Por outro lado, a N, N-Dimetilformamida (DMF) é miscível com a maioria dos solventes orgânicos e altamente solúvel em água. Sua polaridade é atribuída à presença do grupo funcional amida em sua estrutura. A utilização do solvente DMF melhora a suavidade da superfície da fibra e reduz a viscosidade da solução. Este solvente apresenta toxicidade aguda sendo nocivo quando ingerido, inalado ou em contato com a pele, podendo causar também irritação ocular grave (SIGMA-ALDRICH, 2006a). Comparando os dois cossolventes em relação aos riscos, com exceção da inflamabilidade, que ocorre para os dois solventes, todos os riscos são menores para o DMSO. Levando em consideração os requisitos de segurança e custo, o DMSO é considerado a melhor opção de cossolvente.

Novos materiais funcionais à base de celulose regenerada, caracterizados por suas notáveis propriedades mecânicas, estão sendo desenvolvidos para aplicações em campos de grande relevância, como, por exemplo, a área médica. Especificamente, a funcionalização por meio de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) tem despertado um notável interesse científico, devido às suas propriedades singulares, incluindo excelente biocompatibilidade, baixa toxicidade, custo acessível, capacidade de proteção contra radiação ultravioleta e atividade antimicrobiana (AMINI *et al.*, 2023; SHANKAR; WANG; RHIM, 2018). A incorporação de nanopartículas de ZnO em celulose regenerada tem sido amplamente estudada, porém, destinada para a fabricação de filmes regenerados (AMINI *et al.*, 2023; AMINI; VALLS; RONCERO, 2023; HANID *et al.*, 2014; LIU, X. *et al.*, 2020; SAEDI *et al.*, 2021). É nesse contexto que este estudo busca compreender sobre o potencial intrínseco da funcionalização com ZnO em filamentos de celulose regenerada.

Neste estudo, propõe-se a utilização de um resíduo têxtil de algodão tingido, derivado do processo de felpagem do algodão, como fonte de celulose. Geralmente, esses resíduos são direcionados para aterros sanitários devido à presença de corantes reativos sintéticos. No entanto, considerando que o resíduo é constituído inteiramente por algodão, existe a possibilidade de realizar a reciclagem química desses resíduos, transformando-os em fibras celulósicas regeneradas. Diante do exposto, o objetivo central deste estudo é investigar o comportamento dos filamentos de celulose regenerada quando dissolvidos em cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Cl), variando-se as proporções dos cossolventes dimetilsulfóxido

(DMSO) e dimetilformamida-N, N (DMF). Além disso, buscou-se analisar as propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e a atividade antimicrobiana dos filamentos funcionalizados, em relação a diferentes concentrações de ZnO. Ao realizar essa investigação abrangente, espera-se contribuir para a identificação de possíveis aplicações dos filamentos resultantes, especialmente considerando as propriedades melhoradas por meio da funcionalização com ZnO.

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Materiais

A matéria-prima para a obtenção da celulose regenerada é um resíduo têxtil 100% algodão tingido, proveniente do processo de escovação de moletons, doados por uma empresa localizada em Santa Catarina, Brasil. Para esse propósito, foi empregado resíduo tingido com coloração verde, bem como o resíduo descolorido mencionado no item 3.3.1, além de algodão hidrófilo, com a finalidade de estabelecer comparações relevantes. O resíduo da cor verde tem sua tricromia é composta por corantes reativos da classe azo e vinil sulfona, a composição completa está apresentada no item 3.2.1. Para a dissolução da celulose, foi utilizado o líquido iônico do tipo imidazólico 1-Etil-3-metilimidazólio cloreto ([EMIM]Cl) (Sigma-Aldrich, EUA) e os cossolventes utilizados foram Dimetilsulfóxido P.A. (DMSO) (Anidrol) e Dimetilformamida-N,N P.A. (DMF) (Êxodo Científica). Água deionizada foi utilizada no banho de coagulação. Para a funcionalização foram utilizadas nanopartículas de óxido de zinco em suspensão aquosa (20% m/v, Sigma-Aldrich).

5.2.2 Dissolução e Regeneração da Celulose

A obtenção de celulose regenerada na forma de filamento será utilizada as amostras de resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo. Para isto, foram utilizados 8 g de [EMIM]Cl e 0,24 g de amostras de algodão previamente seco. A mistura foi aquecida a 110 °C em um banho de glicerina e agitada por 2 h e 30 min para a amostra verde, e para o algodão hidrófilo e resíduo descolorido a agitação foi de 1 h e 30 min. Diferentes frações mássicas de DMSO/LI e DMF/LI (15, 30 e 50% de cossolvente) foram adicionadas à mistura, 10 min antes do término do processo de dissolução.

O filamento foi produzido por meio do processo de fiação a úmido, no qual a celulose dissolvida foi transferida para uma seringa conectada a uma mangueira, com diâmetro de saída de 3,15 mm e vinculada a uma bomba de infusão (Fresenius Kabi, modelo Injectomat Agilia). A bomba foi posicionada horizontalmente e operou a uma taxa de fiação de 45 mL/h. Logo após a saída do filamento, este foi estirado no banho de coagulação contendo água deionizada. O estiramento ocorreu manualmente com o auxílio de uma pinça ao longo do banho de coagulação. Após permanecer por 15 min no banho de coagulação, o filamento passou por várias lavagens com água deionizada até que todo o líquido iônico fosse completamente removido. Por fim, o filamento foi seco em uma estufa a 60 °C por 30 min (DE SILVA; BYRNE, 2017). A Figura 31 ilustra o sistema de obtenção do filamento.

Figura 31 Esquema do processo de obtenção do filamento regenerado.



Foram atribuídas siglas aos filamentos regenerados, variando de acordo com a amostra, o tipo de cossolvente empregado e a concentração correspondente. Essas siglas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 Siglas atribuídas aos filamentos regenerados e as condições de tipo de concentração de cossolventes empregados.

Sigla	Amostra	Cossolvente	Concentração de Cossolvente (%)
FVDMSO15	Resíduo Verde	DMSO	15
FVDMSO30	Resíduo Verde	DMSO	30
FVDMSO50	Resíduo Verde	DMSO	50
FVDMF15	Resíduo Verde	DMF	15
FVDMF30	Resíduo Verde	DMF	30
FVDMF50	Resíduo Verde	DMF	50
FDsDMSO30	Resíduo Descolorido	DMSO	30
FDsDMF30	Resíduo Descolorido	DMF	30
FCOHDMSO30	Algodão Hidrófilo	DMSO	30
FCOHDMF30	Algodão Hidrófilo	DMF	30

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes regenerados foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens MEV foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura de bancada (JEOL, modelo JSM-6390LV). Previamente à análise, as amostras foram fixadas com fita de carbono nos suportes metálicos (*stubs*) e recobertas por uma fina camada de ouro com o equipamento metalizador LEICA (modelo EM SCD 500) para obterem a condutividade necessária. As amostras foram então analisadas com tensão de aceleração de 10 kV a 15 kV.

5.2.3 Grau de Polimerização (DP)

5.2.3.1 Hidrólise

Observando a dificuldade em dissolver e assim determinar a viscosidade e, conseqüentemente, o grau de polimerização dos resíduos de algodão colorido, promoveu-se o tratamento prévio das amostras de filamentos regenerados. As amostras foram então hidrolisadas para reduzir seu peso molecular, sendo submetidas a imersão em solução de ácido sulfúrico (0,5 M) a 1% m/v em banho-maria a 75 °C por 30 min. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada até atingir pH neutro e secos em estufa a 45 °C por 12 h.

5.2.3.2 Viscosidade de Solução de Algodão

A viscosidade filamentos regenerados de celulose foram medidos em solução 1 M de hidróxido de cuprietenodiamina (CUEN), utilizando um viscosímetro tipo capilar Cannon-Fenske nº 75. Os procedimentos foram baseados nas seguintes normas: NBR 7730/1998 (ABNT) e D1795-13/2021 (ASTM).

Inicialmente, as amostras, previamente hidrolisadas, foram pesadas (0,05 g) e secas em estufa por 30 min, a 105 °C. Em seguida, adicionou-se 0,018 g de amostra e 17,5 mL de água deionizada em um Erlenmeyer contendo vidros esféricos. A mistura foi agitada manualmente por 15 min. Após deixar a mistura em repouso por 2 min, 17,5 mL de CUEN foram adicionados e a mistura foi novamente agitada manualmente por 10 min, visando a dispersão completa da amostra.

Para criar uma atmosfera inerte, o Erlenmeyer foi fechado com auxílio de uma junta de conexão para vácuo e o ar foi retirado injetando gás nitrogênio por 1 min, com uma das saídas aberta. Em seguida, todo o sistema foi selado e o nitrogênio foi injetado por mais 1 min. Ao final, o sistema foi submetido à agitação em agitador orbital (NL-343-01, New Lab) por 3 h a 150 rpm e temperatura de 25 °C.

Após a realização desses procedimentos de dissolução da amostra em CUEN e água, 7 mL da mistura foram transferidos para o viscosímetro, que foi mantido em banho-maria a 25 °C. A mistura foi drenada, deixando-a fluir pelo tubo medidor do viscosímetro para umedecer suas paredes internas. O tempo de escoamento, que equivale ao tempo de passagem da solução entre as duas marcações do equipamento, foi cronometrado. O procedimento foi realizado em triplicata.

A viscosidade intrínseca é calculada através da Equação 8, onde (η) é a viscosidade intrínseca; η_{sp} é a viscosidade específica (dL g^{-1}); c corresponde à concentração de polímero (g dL^{-1}) e k é a constante de Martin. De acordo com ASTM D1795-13/2021, o valor k para a viscosidade da celulose é igual a 0,13.

$$\log \frac{\eta_{sp}}{c} = \log \eta + k \times \eta \times c \quad \text{Equação 8}$$

A viscosidade específica é determinada a partir da viscosidade relativa (η_{rel}), que correlaciona as viscosidades da solução (η) e do solvente (η_0), conforme a Equação 9.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad \text{Equação 9}$$

A viscosidade de um viscosímetro capilar pode ser calculada a partir da Equação 10, que, quando aplicada no cálculo da viscosidade relativa, pode ser simplificada, considerando que a densidade (ρ) da solução e do solvente são muito próximas e que a medida da viscosidade foi feita no mesmo viscosímetro (C = viscosímetro constante). Assim, a viscosidade relativa é estabelecida pela razão entre os tempos de fluxo (t , s) do líquido no viscosímetro.

$$\eta = \rho \times Cxt \quad \text{Equação 10}$$

5.2.3.3 Grau de Polimerização

O grau de polimerização (DP) das amostras foi determinado a partir de suas respectivas viscosidades intrínsecas, conforme apresentado na norma ASTM D1795-13/2021. Assim, o grau de polimerização de todas as fibras foi obtido pela Equação 11.

$$DP = (\eta) \times 190 \quad \text{Equação 11}$$

Os resultados gerados foram submetidos à análise estatística, realizada no software Statistica® 13.5 com nível de significância (α) de 5% e intervalo de confiança de 95%.

5.2.5 Propriedades Mecânicas

A resistência mecânica dos filamentos regeneradas foi avaliada em termos de resistência à tração, módulo e alongamento pela norma ASTM D2256/D2256M (ASTM, 2010). Foram utilizados corpos de prova com 150 mm de comprimento e estes manuseados de forma a evitar qualquer torção ou estiramento. A espessura dos filamentos de celulose foi obtida pela média aritmética dos valores de dez medidas aleatórias em diferentes pontos de uma fibra contínua, utilizando-se um micrômetro digital (Digimess, Brasil). Os ensaios de tração foram realizados com 10 replicatas no equipamento texturômetro (TA. XT Plus) da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Os resultados gerados foram submetidos à análise estatística, realizada no software Statistica® 13.5 com nível de significância (α) de 5% e intervalo de confiança de 95%.

5.2.6 Densidade linear

A densidade linear foi determinada pela relação entre massa e o comprimento da fibra pela Equação 12 e expressa em Tex.

$$K \times M = C \times T \quad \text{Equação 12}$$

Onde K é a constante resultante da divisão do comprimento fixo pela base massa (1000), M é a massa do fio (g), c é o comprimento do fio (m) e T é o título do fio em Tex.

5.2.7 Funcionalização

A funcionalização do filamento verde com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foi conduzida com o objetivo de conferir ao filamento propriedades de reforço mecânico e/ou antimicrobianas. A dispersão de 20% de óxido de zinco em água foi seca em estufa por 2 h, a 60 °C, para eliminar a presença de água no composto. Uma vez que a presença de água poderia impactar negativamente a eficácia do líquido iônico no processo de dissolução.

O processo de funcionalização envolveu a preparação de suspensões de 10 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) em concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% (em massa de ZnO/massa de algodão). A dispersão das nanopartículas de ZnO em DMSO foi realizada primeiramente em um agitador magnético por 20 min, seguido de um tratamento em ponteira ultrassônica (U.S. Solid, USS-HLUH) por mais 20 min, sendo 30 s *on* e 30 s *off*, com potência de 180 Watts.

O processo para obter o filamento verde funcionalizado passou por algumas mudanças em relação ao item 5.2.2. Para a dissolução foram utilizados 6 g [EMIM]Cl e 0,18 g de amostras de algodão previamente seco. A mistura foi aquecida a 110 °C em um banho de glicerina e agitada por 2 h e 30 min. A fração mássica de 50% DMSO/LI contendo as nanopartículas de ZnO foi adicionada à mistura, 10 min antes do término do processo de dissolução. A obtenção do filamento ocorreu por meio de fiação a úmido, onde a celulose dissolvida foi transferida para uma seringa acoplada a uma mangueira com uma micro ponteira, com diâmetro de saída de 1,6 mm. A bomba de infusão (Fresenius Kabi, modelo Injectomat Agilia) foi posicionada verticalmente durante o processo, operando a uma taxa de fiação de 50 mL/h, o banho de coagulação utilizado foi de água deionizada. Após a conclusão da infusão, o filamento foi estirado manualmente enrolando-o em um tubo de PVC. O filamento enrolado foi imerso em água por 20 h, com uma troca de água durante este período, e depois seco em estufa a 60 °C por 30 min. A Figura 32 ilustra o processo modificado da obtenção do filamento.

Figura 32 Esquema modificado do processo de obtenção do filamento regenerado.



5.2.8 Análise Termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico do filamento verde sem funcionalização e o filamento verde funcionalizado com 10% de ZnO foi determinado pela análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada de acordo com ASTM E1131-08 (2014), usando da TA Instruments STA 449-F3 Júpiter (Netzsch, Alemanha). Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecida a 600 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 60 mL/min (LIU, Z. *et al.*, 2011).

5.2.9 Análise Antimicrobiana

A atividade antimicrobiana dos filamentos funcionalizados foi avaliada com base em uma adaptação da norma ASTM E2149 - Método de Teste Padrão para Determinação da Atividade Antimicrobiana de Agentes Antimicrobianos Imobilizados sob Condições Dinâmicas. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Enzimologia, Tecnologia de Fermentações e Controle de Qualidade Microbiológico da Univali, utilizando a bactéria gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922).

Os microrganismos foram mantidos a -20 °C em criotubos (TPP, Suíça) contendo 1 mL de caldo nutriente (NB, Acumedia, Brasil) e glicerol a 10% (v/v) (Labsynth, Brasil). A reativação das cepas foi realizada transferindo 100µL da cultura estoque para 5 mL Brain Heart

Infusion Broth (BHI – Oxoid®, Reino Unido) e incubação por 24 horas a 37 ± 2 °C. Foi realizada a inoculação pelo método de estriamento em Plate Count Ágar (PCA, Kasvi, Brasil), seguido de incubação nas mesmas condições.

As culturas de trabalho foram preparadas pela diluição de uma alíquota do subcultivo em água peptonada 0,1% (Kasvi, Brasil) para obter uma concentração de 10^{-7} UFC.mL⁻¹, com turbidez equivalente a 0,5 na escala de McFarland. Diluição seriada foi feita para verificar a densidade do inóculo por plaqueamento em PCA.

As amostras de filamentos com 10 cm de comprimento foram esterilizadas por radiação ultravioleta (UV) por 30 min. Os controles laboratoriais utilizados foram solução de ciprofloxacino 0,01% e a cultura microbiana, sem a presença de agentes inibidores.

Frascos contendo 10 mL de CN (Neogen®, EUA) previamente equilibrados na temperatura de 35 °C foram inoculados com as amostras testes, os controles e incubados a 35 ± 1 °C por 1 h em incubadora com agitação orbital (Quimis M226M, Brasil). As amostras foram diluídas em série e plaqueadas em ágar EAM pelo método de gota em duplicata, seguidas de incubação a 35 ± 1 °C por 24 h para a contagem do crescimento microbiano. Os resultados foram expressos em média de Log₁₀UFC/mL. A porcentagem de redução/aumento bacteriano foi determinado de acordo com a Equação 13.

$$\text{Redução microbiana}(\text{Log}_{10}\text{UFC.mL}^{-1}) = \log_{10} B - \log_{10} A \quad \text{Equação 13}$$

Onde A indica o número de UFC mL⁻¹ para o frasco contendo as amostras avaliadas, após o tempo de contato de 24 h e B representa o número de UFC mL⁻¹ para o inóculo no tempo zero.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

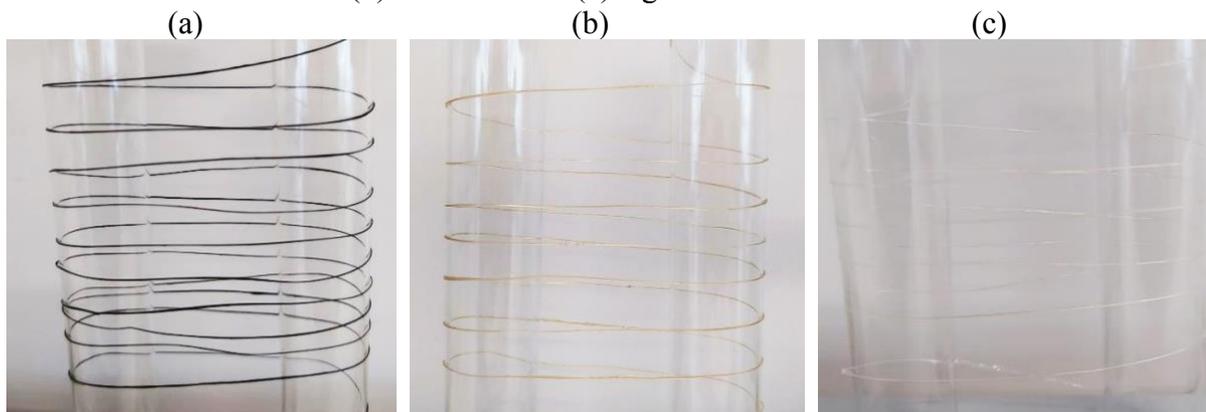
5.3.1 Filamentos Regenerados

O desafio enfrentado na produção do filamento regenerado reside na elevada viscosidade da solução, que tende a causar obstrução durante o processo de fiação. Para superar essa questão, optou-se por incorporar cossolventes, como DMSO e DMF, nas concentrações de 15%, 30% e 50% cossolvente/ LI à solução após a etapa de dissolução. Essa adição teve como propósito a redução da viscosidade, viabilizando assim o processo de fiação. A escolha de adicionar o cossolvente no final do processo de dissolução decorre do fato de que esses

componentes possuem pontos de fulgor relativamente baixos, atingindo 95 °C para o DMSO e 58 °C para o DMF. Caso fossem adicionados no início da dissolução, os cossolventes evaporariam de maneira rápida devido a essas temperaturas. Portanto, a incorporação tardia dos cossolventes se mostra estratégica para garantir que eles permaneçam na solução durante a etapa de fiação.

A etapa de fiação foi conduzida por meio do emprego de uma bomba de infusão. Nesse processo, à medida que o filamento alcançava a extremidade da mangueira e entrava em contato com a água presente no banho de coagulação, realizava-se uma tração manual do filamento. Essa ação era necessária para evitar o risco de obstrução na mangueira e uniformizar a espessura dos filamentos formados. O aspecto visual dos filamentos pode ser observado na Figura 33, na qual são exibidos os filamentos regenerados obtidos a partir de resíduo verde com adição de 30% de DMSO, bem como os provenientes do resíduo descolorido e do algodão hidrófilo.

Figura 33 Fotografias dos filamentos regenerados com 30% de DMSO nas cores (a) verde, (b) descolorido e (c) algodão hidrófilo.



Os filamentos gerados preservaram suas colorações iniciais de forma notável. O filamento derivado do resíduo verde permaneceu verde, enquanto o proveniente do resíduo descolorido adquiriu uma tonalidade amarelada e o filamento derivado do algodão hidrófilo exibiu uma aparência transparente. Essa habilidade em manter a cor nas fibras regeneradas é promissora para os métodos de fabricação de fibras, resultando em processos mais sustentáveis. Isso poderia eventualmente levar à diminuição ou até mesmo à eliminação da necessidade de procedimentos de tingimento, contribuindo assim para a redução da poluição no setor. Espera-se ainda que a incorporação do corante à massa aumente a solidez da fibra de celulose regenerada, inclusive a solidez à fricção, a qual é relativamente baixa em viscose comercial.

5.3.2 Propriedades Morfológicas

A microestrutura dos filamentos obtidos, tanto em relação à superfície quanto à seção transversal, foi analisada por meio de MEV, conforme ilustrado na Figura 34. Através dessa análise, ficou evidente que os filamentos apresentavam uma morfologia homogênea e compacta em toda a sua extensão, indicando uma dissolução sem a presença de fibras não dissolvidas.

Figura 34 Imagens de MEV da superfície e seção transversal dos filamentos regenerados do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo nos cossolventes DMSO e DMF, os números em cada amostra corresponde às frações mássica de cossolvente.

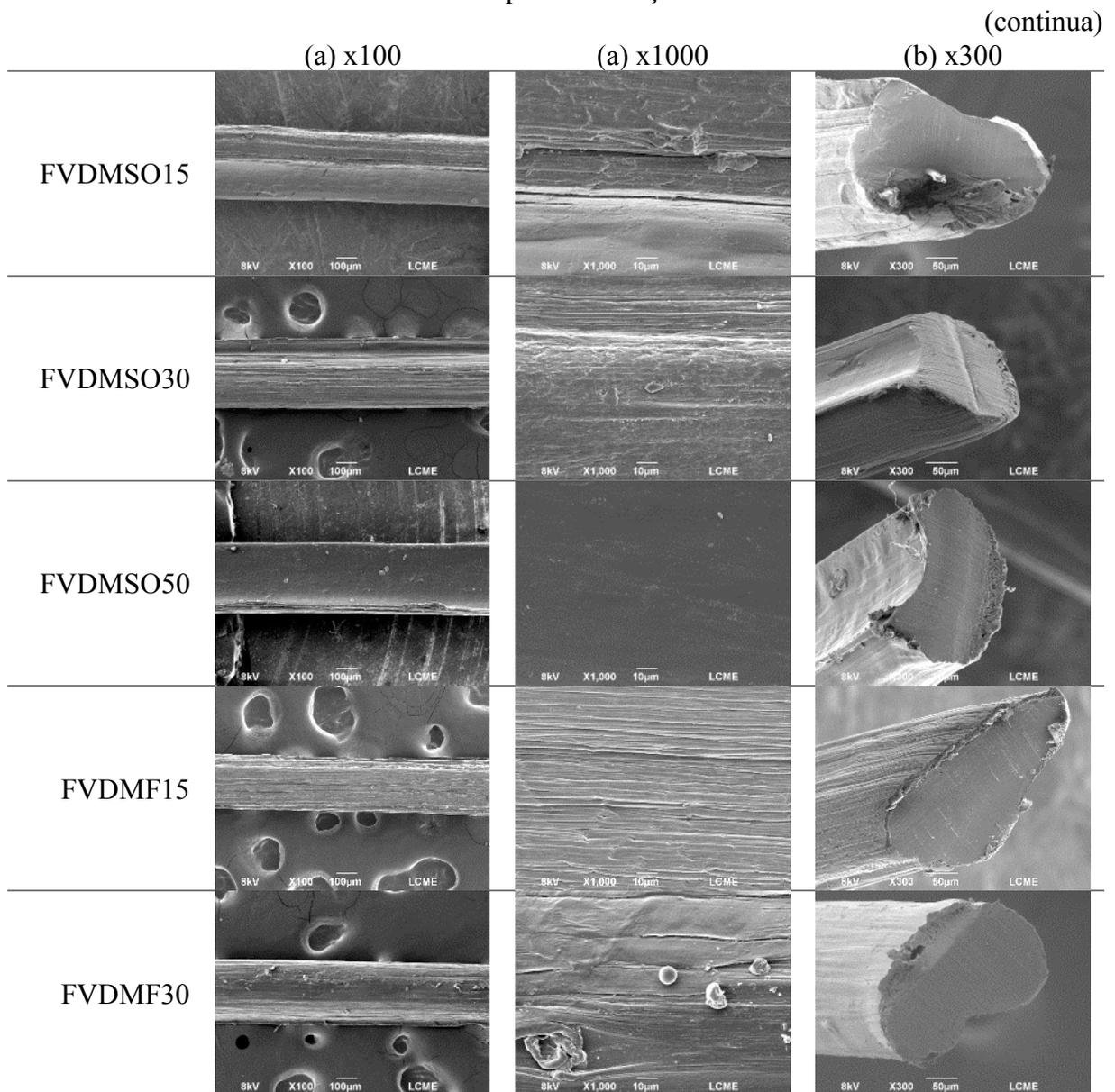
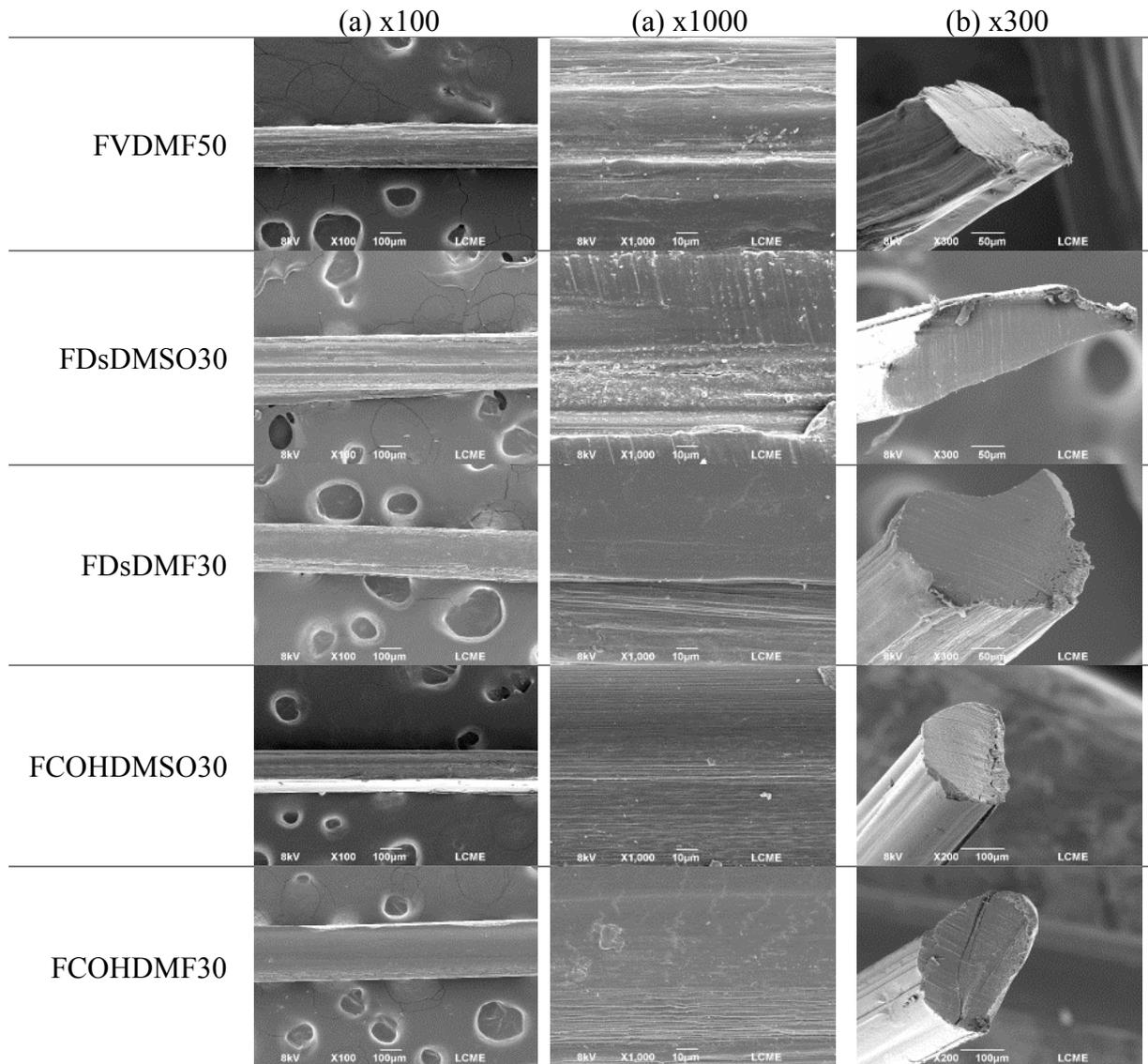


Figura 34 Imagens de MEV da superfície e seção transversal dos filamentos regenerados do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo nos cossolventes DMSO e DMF, os números em cada amostra corresponde às frações mássica de cossolvente.

(conclusão)



(a) corresponde a superfície longitudinal e (b) corresponde a seção transversal.

Os filamentos produzidos utilizando uma proporção de 15% de cossolventes, tanto DMSO quanto DMF, apresentaram características superficiais marcadas por estrias longitudinais semelhantes às observadas em estudos anteriores por Ma *et al.* (2021) e Sun *et al.* (2021). Essa peculiaridade também foi observada nos filamentos verdes e descoloridos com 30% de DMSO, porém com menor intensidade. A presença dessas estrias pode indicar a ocorrência de orientação dos filamentos ou, possivelmente, ser resultado da discrepância de pressão entre a fibra e o meio de coagulação devido à mudança de solvente osmótico. Essa

alteração eventualmente resulta no colapso da superfície externa da fibra regenerada e contribuir para a orientação radial na seção transversal da fibra (MA *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2018).

Os demais filamentos regenerados utilizando 30% de cossolvente, assim como os filamentos fabricados com 50%, apresentaram uma superfície lisa ao longo da sua extensão, com menor presença de ranhuras na superfície. Essa morfologia observada é característica de fibras obtidas por processos de fiação a úmido, conforme abordado por Ma *et al.* (2019). Contudo, algumas impurezas de superfície são visíveis nas imagens microscópicas, especialmente na amostra do filamento verde com 50% de DMF (FVDMF50). Essas impurezas são resultantes do manuseio das fibras ou do próprio processo, uma vez que se trata de resíduos (HAULE; CARR; RIGOUT, 2016).

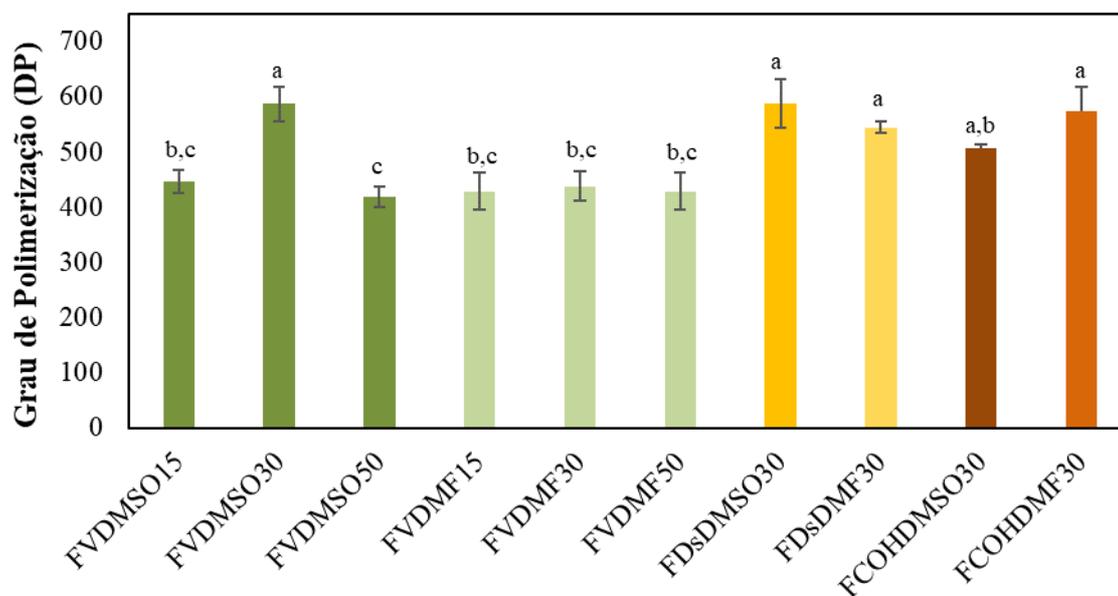
As seções transversais dos filamentos exibiram uma forma circular irregular, decorrente do método manual empregado na produção, mas mantiveram uma densidade uniforme e compacta. Nas seções transversais dos filamentos, não foram observados poros ou indícios de separação de fases. De acordo com as constatações de Lee *et al.* (2019), a formação de poros submicrométricos durante a coagulação é resultado do processo de separação de fases. No contexto do sistema líquido iônico e cossolvente, a taxa de difusão entre o coagulante e o solvente desempenha um papel crucial na definição da morfologia e das propriedades mecânicas das fibras.

A introdução de cossolventes resulta em uma redução na viscosidade da solução de celulose em líquido iônico, ao passo que o cossolvente aprimorou a habilidade da solução para ser fiada. A melhoria na capacidade de fiação, graças ao uso do cossolvente, resultou em fibras mais uniformes em sua estrutura. Simultaneamente, a interação entre o cossolvente e a difusão do líquido iônico tornou o processo de extração do líquido iônico mais lento, promovendo uma coagulação mais uniforme e contribuindo para a formação de fibras com superfície lisa e estrutura interna homogênea (LEE *et al.*, 2019). Independentemente do tipo de cossolvente utilizado, não foram observadas diferenças substanciais na morfologia dos filamentos. No entanto, os filamentos produzidos com uma proporção de 50% de cossolvente apresentaram uma morfologia mais homogênea quando comparados aos demais.

5.3.3 Grau de Polimerização (DP)

Conforme contextualizado na seção 4.3.3, os filamentos regenerados foram submetidos a um pré-tratamento de hidrólise ácida. Esta etapa se fez necessária, pois os filamentos sem o pré-tratamento de hidrólise são insolúveis na solução de CUEN. Sob essa perspectiva, o grau de polimerização dos filamentos regenerados após a hidrólise ácida é ilustrado na Figura 35. Ressalta-se que o valor obtido representa uma estimativa, uma vez que o valor real corresponderia às amostras não submetidas ao pré-tratamento de hidrólise ácida.

Figura 35 Grau de polimerização das amostras de filamentos do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo nos cossolventes DMSO e DMF, os números em cada amostra corresponde às frações mássica de cossolvente.



As barras de erro correspondem ao desvio padrão da média obtida a partir de amostras em triplicata. As letras acima das barras representam a significância estatística dos resultados, de acordo com o teste Tukey HSD: valores médios que compartilham pelo menos uma letra comum não são estatisticamente diferentes ($p > 0,05$).

Ao examinar os resultados, observa-se que o filamento verde fabricado com uma adição de 30% exibiu o grau de polimerização mais elevado, com exceção do filamento verde produzido com 30% de DMF. A análise estatística ratificou a significância dessas discrepâncias. Não foram observadas diferenças significativas entre os filamentos do resíduo verde produzidos com 15% de DMSO e com 15%, 30% e 50% de DMF ($p > 0,05$), assim como o filamento do algodão hidrófilo produzido com 30% de DMF ($p > 0,05$). No entanto, o filamento do resíduo verde produzido com 50% de DMSO exibiu um grau de polimerização

estatisticamente inferior aos demais amostras produzidas com DMSO ($p < 0,05$), porém semelhantes aos filamentos verdes produzidos com DMF. Estes resultados reforçam a influência da concentração de cossolvente e da natureza do material de partida nos graus de polimerização alcançados, demonstrando que a concentração de 30% se apresenta como a mais indicada para a produção dos filamentos. Os graus de polimerização dos filamentos regenerados são semelhantes aos graus de polimerização dos filmes regenerados, apresentado no item 4.3.4.

Os valores de grau de polimerização obtidos neste estudo estão em alinhamento com o grau de polimerização da fibra de celulose regenerada proveniente de resíduos de pluma de algodão (646) e dissolvida com cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl), conforme documentado por De Silva e Byrne (2017). Além disso, os filamentos regenerados a partir de soluções de celulose em [BMIM]Cl, [EMIM]Cl, [BMIM]Ac, [EMIM]A e NMMO, conforme produzidos por Cao *et al.* (2009), também exibiram graus de polimerização semelhantes, variando entre 479 e 520.

5.3.4 Propriedades Mecânicas

Com o objetivo de avaliar o potencial dos filamentos regenerados para aplicação prática na indústria têxtil, foram conduzidas investigações das suas propriedades mecânicas, cujos resultados são sumarizados na Tabela 10. Uma discrepância na densidade linear dos filamentos foi evidenciada, variando entre 57,21 Tex e 101,48 Tex. Essa variação está intrinsecamente relacionada ao fato de que o filamento, ao entrar em contato com o banho de coagulação, é submetido a um processo manual de tração, ocasionando variações na velocidade e força aplicadas, o que por sua vez afeta a uniformidade longitudinal dos filamentos. Essas variações podem, inclusive, repercutir nas propriedades mecânicas finais dos filamentos.

Tabela 10 Propriedades mecânicas dos filamentos regenerados do resíduo verde, resíduo descolorido e algodão hidrófilo nos cossolventes DMSO e DMF, os números em cada amostra corresponde às frações mássica de cossolvente.

Amostra	Título (tex)	Tensão (MPa)	E (%)*	Tenacidade (cN/tex)	MY (GPa)**
FVDMSO15	101,48	193,65±25,89 ^{b,c,d}	6,36±1,72 ^c	8,99±2,48 ^{c,d,e}	17,14±1,28 ^{a,b}
FVDMSO30	84,81	238,14±24,02 ^{a,b,c}	7,81±1,51 ^c	9,39±1,78 ^{c,d,e}	18,01±2,76 ^a
FVDMSO50	94,88	198,34±38,17 ^{b,c,d}	6,25±1,56 ^c	6,16±1,54 ^e	16,43±2,70 ^{a,b}
FVDMF15	72,29	185,35±19,61 ^{c,d}	6,51±2,18 ^c	6,95±2,26 ^{d,e}	14,42±0,99 ^{a,b,c,d}
FVDMF30	72,68	228,33±22,02 ^{a,b,c}	9,51±2,43 ^{a,b,c}	13,09±3,35 ^{a,b,c,d}	14,98±1,16 ^{a,b,c}
FVDMF50	96,76	159,06±21,77 ^{c,d}	8,53±1,72 ^{a,b,c}	11,81±2,38 ^{b,c,d,e}	10,76±0,66 ^{d,e}
FDsDMSO30	67,36	251,64±43,44 ^{a,b}	12,46±3,17 ^a	14,89±3,79 ^{a,b,c}	9,28±0,42 ^e
FDsDMF30	57,21	256,25±46,85 ^a	11,15±2,76 ^{a,b}	16,79±4,16 ^{a,b}	11,91±2,93 ^{c,d,e}
FCOHDMSO30	83,69	276,51±33,48 ^a	12,01±1,65 ^a	17,84±2,49 ^a	14,37±1,44 ^{b,c,d}
FCOHDMF30	66,36	240,92±32,69 ^{a,b,c}	10,72±2,94 ^{a,b,c}	18,74±5,14 ^a	12,11±1,73 ^{c,d,e}

* Alongamento na ruptura ** Modulo de Young

Os resultados são apresentados como média ± desvio padrão. Médias seguidas da mesma letra nas mesmas colunas não diferem significativamente $p < 0,05$.

Os filamentos regenerados demonstraram resistência à tração variando entre 159 MPa e 276 MPa, sendo os filamentos produzidos com uma concentração de 30%, independentemente do cossolvente utilizado, os que apresentaram os maiores valores de resistência à tração. Os resultados apresentados são consistentes com os resultados relatados por Adu *et al.* (2021) e De Silva e Byrne (2017). Quanto ao alongamento na ruptura, os filamentos de algodão hidrófilo, resíduo descolorido e do resíduo verde produzidos com 30% e 50% de DMF e os filamentos descolorido e algodão hidrófilo obtidos com 30 % de DMSO alcançaram os valores mais elevados. Enquanto os filamentos verdes produzidos com DMSO, independentemente da concentração, e o filamento verde obtido com 15% de DMF exibiram os menores valores de alongamento na ruptura. Notavelmente, os valores de alongamento na ruptura se assemelham aos resultados apresentados por Elsayed *et al.* (2020a) e Haule, Carr e Rigout (2016).

No tocante à tenacidade, os filamentos de algodão hidrófilo, resíduo descolorido e do resíduo verde produzidos com DMF apresentaram os maiores valores. Esses resultados corroboram com os estudos de Ma *et al.* (2019, 2020, 2021), os quais desenvolveram celulose regenerada com bagaço de algodão e resíduos de algodão tingidos com corante reativo. Nesses estudos, a dissolução da celulose foi conduzida utilizando 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]OAc) e DMSO. Em relação ao módulo de Young, que a medida da rigidez de um material, os filamentos do resíduo verde produzidos com DMSO, especialmente aqueles fabricados com 30% de DMSO e os filamentos verdes com 15% e 30% de DMF, apresentaram

os valores mais elevados. Novamente, esses resultados estão em conformidade com as descobertas de Adu *et al.* (2021) e Ma *et al.* (2019, 2020, 2021) em seus respectivos estudos. A congruência entre os resultados observados neste estudo e aqueles de estudos anteriores reforça a confiabilidade das propriedades mecânicas alcançadas nos filamentos regenerados.

Ao analisar em conjunto as propriedades mecânicas, torna-se evidente que a condição com 30% de DMSO exibiu os resultados mais promissores, independentemente da amostra, e esses resultados assemelham-se aos da fibra de viscose comercial (MA *et al.*, 2020). Essa descoberta está em consonância com os achados referentes ao grau de polimerização, no qual a condição de 30% de DMSO apresentou os valores mais elevados. Esse aspecto confirma a íntima correlação entre o grau de polimerização e as propriedades mecânicas. Isso se deve ao fato de que a resistência à tração e o alongamento na ruptura estarem diretamente ligados ao peso molecular. Com efeito, um maior peso molecular, ou grau de polimerização, frequentemente resulta em uma maior resistência à tração, pois cadeias moleculares mais longas tendem a se emaranhar e resistir com maior eficácia às forças externas (CHEN, Jinghuan *et al.*, 2015).

Em relação ao módulo de Young, também se observa uma relação linear com o grau de polimerização, embora a cristalinidade geralmente tenha um impacto mais significativo sobre esse parâmetro (DE SILVA; BYRNE, 2017). Como indicado na seção 4.3.4, o filme derivado do resíduo verde apresentou maior cristalinidade. Por hipótese, é plausível que o filamento do resíduo verde também exibisse uma maior cristalinidade, reforçando a associação com um módulo de Young mais elevado. Essa correlação entre a estrutura cristalina e as propriedades mecânicas sustenta a influência complexa que fatores como grau de polimerização e cristalinidade exercem sobre as características mecânicas dos filamentos regenerados.

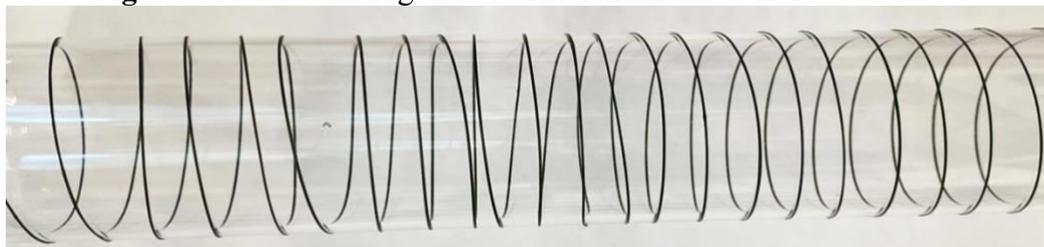
Apesar da variação na densidade linear, as propriedades mecânicas dos filamentos regenerados demonstram semelhanças com as da viscose comercial (HAULE; CARR; RIGOUT, 2016; MA *et al.*, 2019; MICHUD *et al.*, 2016), sugerindo uma perspectiva promissora para sua aplicação na indústria têxtil. Uma característica notável é a sua origem a partir de resíduos, conferindo uma vantagem em termos de sustentabilidade e reciclagem de materiais. Além disso, a capacidade de manter a cor intrínseca do resíduo oferece uma oportunidade adicional para a produção de fios já pigmentados, simplificando potencialmente os processos de tingimento. Essa convergência de características torna os filamentos regenerados uma escolha atrativa para a fabricação de vestuário. Além disso, vale ressaltar que as propriedades dos filamentos regenerados podem ser aprimoradas por meio da

funcionalização do material. Ao explorar essa abordagem, é possível ajustar e melhorar ainda mais as características dos filamentos, ampliando seu potencial de aplicação em uma variedade de contextos têxteis e industriais.

5.3.5 Filamentos Funcionalizados

Para funcionalizar os filamentos regenerados, procedeu-se à modificações no processo de obtenção desses filamentos, realizando-o na posição vertical e dispensando o uso de uma pinça para tracionar o filamento. Para executar com sucesso esse procedimento, é crucial que a solução apresente baixa viscosidade. Com as modificações realizadas no processo, a solução de 30% de cossolvente, que apresentou as melhores propriedades mecânicas e maiores graus de polimerização, obstruía a saída da solução. Deste modo a concentração de 50% de cossolvente foi a apropriada para a produção do filamento com as modificações propostas no processo, especificamente o DMSO, foi escolhida após avaliação. Entre os dois cossolventes testados, não se observaram diferenças substanciais. Nesse contexto, a escolha recaiu sobre o cossolvente menos prejudicial à saúde e ao meio ambiente. A Figura 36 ilustra o resultado da funcionalização do filamento, incorporando 10% de óxido de zinco.

Figura 36 Filamento regenerado funcionalizado com 10% de ZnO.

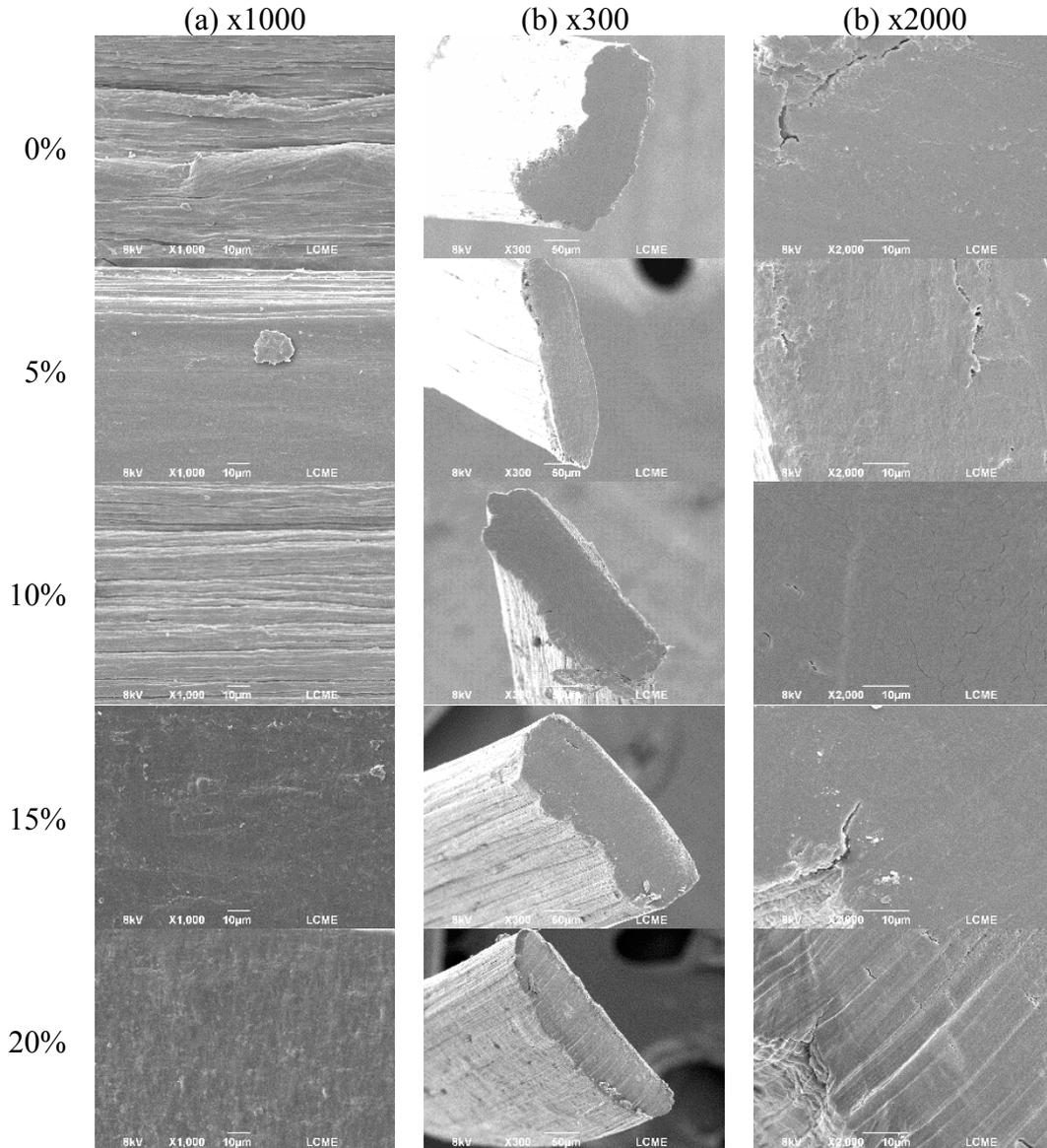


Os filamentos submetidos ao processo de funcionalização, com diferentes concentrações de ZnO, exibiram uma uniformidade constante ao longo de sua extensão, apresentando uma superfície com textura lisa e flexível, acompanhada de um acabamento brilhante. As características morfológicas em nível microscópico foram avaliadas por meio de MEV, cuja Figura 37 revela tanto a superfície quanto a seção transversal dos filamentos.

A superfície dos filamentos funcionalizados mostrou uma leve rugosidade, porém essa característica assemelhou-se à observada nos filamentos não funcionalizados. Contudo, os filamentos funcionalizados apresentaram elevações semelhantes a bolhas. A origem dessas bolhas pode ser atribuída às nanopartículas de ZnO (SAEDI *et al.*, 2021). Essa ocorrência

resulta do fato de que as nanopartículas de ZnO foram dispersas na solução de DMSO e incorporadas à solução de dissolução da celulose, ficando aprisionadas na matriz de celulose regenerada (AMINI; VALLS; RONCERO, 2023). Como resultado, as nanopartículas não se tornam totalmente visíveis na superfície do filamento, dado que a funcionalização não se limitou à camada superficial. As seções transversais ilustram uma estrutura densa e não porosa, confirmando a incorporação uniforme das nanopartículas de ZnO. No entanto, apesar das modificações do processo de obtenção do filamento, ainda foram observadas irregularidades na circunferência do filamento, indicando a necessidade de investigações adicionais.

Figura 37 Imagens de MEV da superfície e seção transversal dos filamentos regenerados funcionalizados com diferentes concentrações de ZnO.



(a) corresponde a superfície longitudinal e (b) corresponde a seção transversal.

As imagens obtidas por MEV no contexto deste estudo apresentam semelhanças notáveis com os resultados documentados por Amini *et al.* (2023). No estudo de Amini *et al.* (2023), filmes de nanocompósitos de celulose regenerada foram desenvolvidos, empregando o líquido iônico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EmimAc) como solvente, e as nanopartículas de óxido de zinco foram incorporadas em concentrações variando entre 1% e 5% para fins de funcionalização. Da mesma forma, Xue *et al.* (2021), realizaram a produção de fibras compósitas de celulose regenerada de alta resistência, reforçadas com nanofibrilas de celulose (CNFs) e nanossilica (nano-SiO₂). O solvente utilizado nesse estudo foi o líquido iônico [AMIM]Cl. As imagens de MEV apresentadas por Xue *et al.* também se assemelharam às observações feitas no presente estudo.

5.3.5.1 Propriedades Mecânicas

A análise das propriedades mecânicas dos filamentos funcionalizados foi conduzida por meio da análise detalhada da Tabela 10, com o objetivo de investigar o impacto do óxido de zinco. Observa-se que, por meio das mudanças do procedimento de fabricação dos filamentos regenerados, foi alcançada uma notável uniformidade entre os filamentos, acompanhada adicionalmente por uma redução na espessura em comparação com os filamentos obtidos anteriormente pelo processo horizontal. Essa congruência na uniformidade e a menor espessura dos filamentos evidenciam a eficácia das modificações implementada no método, resultando em resultados mais confiáveis quando se trata das propriedades mecânicas obtidas.

A validade da mudança de método também é reforçada quando comparada à variante do filamento sem ZnO, produzida exclusivamente com líquido iônico e 50% de DMSO. Este filamento demonstrou uma melhoria notável em todas as suas propriedades mecânicas em comparação com o mesmo filamento obtido com fiação horizontal, conforme evidenciado na Tabela 11.

Tabela 11 Propriedades mecânicas dos filamentos funcionalizados com óxido de zinco em diferentes concentrações do resíduo verde.

Amostra	Título (tex)	Tensão (MPa)	E (%)*	Tenacidade (cN/tex)	M.Y. (GPa)**
0%	49,84	203,73±36,83 ^d	14,01±2,38 ^b	7,57±0,87 ^c	11,49±2,76 ^c
5%	30,96	582,31±42,66 ^b	17,25±2,46 ^a	12,81±0,55 ^a	30,89±7,31 ^{a,b}
10%	42,61	712,10±67,53 ^a	18,84±2,41 ^a	12,35±0,75 ^a	35,40±4,35 ^a
15%	40,69	670,89±66,58 ^{a,b}	18,72±2,66 ^a	12,18±0,78 ^a	34,31±4,67 ^a
20%	39,83	478,81±52,58 ^c	16,50±2,10 ^{a,b}	11,15±0,66 ^b	27,14±3,23 ^b

* Alongamento na ruptura ** Modulo de Young

Os resultados são apresentados como média ± desvio padrão. Médias seguidas da mesma letra nas mesmas colunas não diferem significativamente $p < 0,05$.

Conforme evidenciado na Tabela 11, a incorporação de ZnO à matriz de celulose regenerada resultou em um ganho percentual na resistência mecânica dos filamentos funcionalizados. Destaca-se o filamento funcionalizado contendo 10% de ZnO, que revelou propriedades mecânicas significativamente maiores que o filamento controle (0%) em todas as características analisadas, exibindo uma tensão de ruptura 250% superior. Esse aumento na resistência à ruptura pode ser atribuído à formação e fortalecimento de novas ligações de hidrogênio e interações intermoleculares entre o polímero e o ZnO (BEIKZADEH *et al.*, 2021).

Verificou-se que, à medida que as concentrações de ZnO ultrapassam 10%, as propriedades mecânicas começam a declinar. Isso pode ser devido ao fato que a concentração de 10% atingiu um limite crítico, indicando que um aumento adicional na concentração resultaria em melhorias mecânicas insignificantes ou nulas. Essa tendência sugere a importância de um equilíbrio entre a quantidade de ZnO incorporada e os efeitos benéficos resultantes nas propriedades mecânicas dos filamentos.

Os resultados obtidos nesta pesquisa demonstram um desempenho superior em relação a estudos anteriores. Shankar, Wang e Rhim (2018) utilizaram nanopartículas de ZnO como agentes de funcionalização, registrando um aumento nas propriedades mecânicas com uma concentração de 0,5% de ZnO, concentrações acima desse valor, constataram uma diminuição nas propriedades mecânicas. Por sua vez, Amini, Valls e Roncero (2023) realizaram a funcionalização com ZnO em concentrações de 1%, 3% e 5%, concluindo que a concentração ótima de ZnO foi de 3%. Além disso, Amini *et al.* (2023) conduziu a funcionalização com ZnO e L-lactídeo (LA), demonstrando que o aumento da proporção de LA (70%) e a redução da proporção de ZnO (1%) aumentam o alongamento na ruptura em até 32%. Enquanto isso, uma proporção de 5% de ZnO combinada com 70% de LA maximizou a resistência à tração.

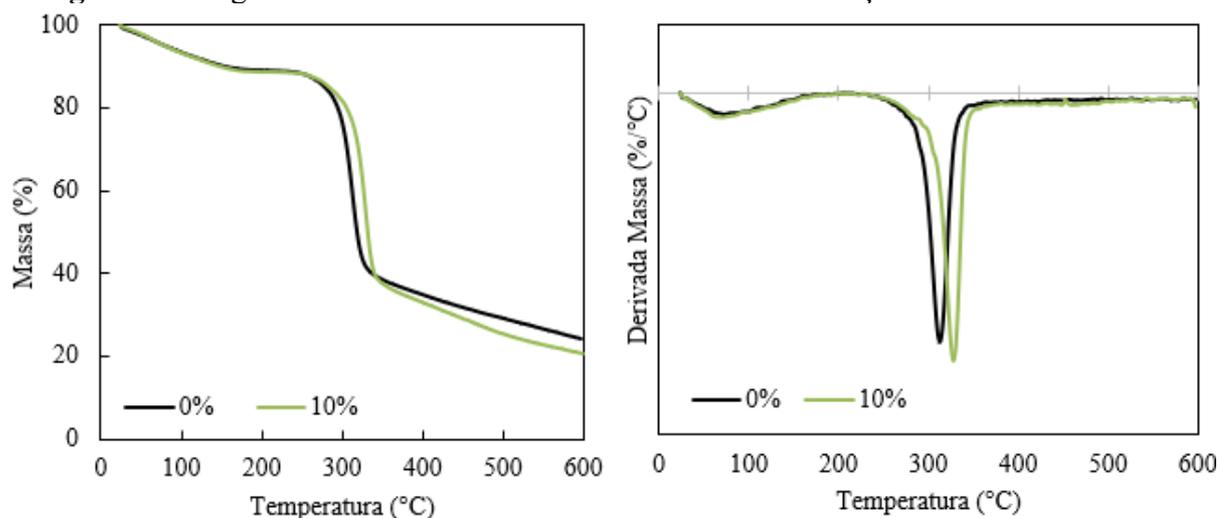
Comparativamente, os resultados alcançados por Amini *et al.* (2023) e Amini, Valls e Roncero (2023) apresentaram semelhança apenas no aspecto de alongamento, quando comparados a este estudo. No entanto, as demais propriedades demonstraram ser significativamente inferiores em relação ao presente estudo. Isso ressalta a excelência e destaque dos resultados obtidos neste trabalho, quando se trata das propriedades mecânicas aprimoradas dos filamentos funcionalizados com ZnO.

5.3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A influência da incorporação de 10% de ZnO na estabilidade térmica do filamento foi investigada por meio da análise termogravimétrica, cujos resultados são ilustrados na Figura 38. Inicialmente, os filamentos regenerados exibiram uma leve perda de massa (aproximadamente 9%) a temperaturas inferiores a 100 °C, devido à liberação de umidade presente nas amostras (BAGHERI; RABIEH, 2013). No caso do filamento não funcionalizado, a degradação, principalmente causada pela degradação das unidades de glicopiranosil, teve início a 242 °C e conclusão a 348 °C (SAEDI *et al.*, 2021). O pico máximo de temperatura para a degradação desse filamento foi registrado a 313 °C, correspondendo a uma perda de massa de 50%.

Já o filamento contendo 10% de ZnO demonstrou um sutil aumento na estabilidade térmica. Sua degradação teve início a 246 °C e término a 328 °C. O pico máximo de temperatura para a degradação desse filamento funcionalizado foi observado a 358 °C, resultando em uma perda de massa de 52%. O resíduo não decomposto de cada amostra foi de 24% para o filamento não funcionalizado e de 21% para o filamento contendo 10% de ZnO. Isso indica que, após o processo de degradação térmica, uma parcela significativa dos materiais originais permaneceu presente nos filamentos. Contudo, o incremento na estabilidade térmica não demonstrou significância marcante, pois o ZnO, ao agir como um catalisador, facilita a quebra mais rápida das ligações de reticulação do esqueleto de carbono (BAGHERI; RABIEH, 2013).

Figura 38 Imagens TG e DTG dos filamentos sem funcionalização e com 10% de ZnO.



Os resultados obtidos neste estudo contradizem as conclusões apresentadas por outros pesquisadores Bagheri e Rabieh (2013), Liu *et al.* (2020) e Shankar, Wang e Rhim (2018), nos quais a estabilidade térmica das amostras funcionalizadas com concentrações de 0,5% a 1,5% de ZnO foi inferior àquela da celulose regenerada não funcionalizada. Por outro lado, em um estudo conduzido por Saedi *et al.* (2021), a incorporação de 5% de ZnO resultou em um aumento de aproximadamente 60 °C na estabilidade térmica do filme regenerado. Essas discrepâncias destacam a necessidade de realizar novos testes termogravimétricos para avaliar mais profundamente o impacto da estabilidade térmica nos filamentos para as diferentes concentrações de ZnO. Estudos subsequentes podem fornecer insights valiosos e uma compreensão mais completa das relações complexas entre a funcionalização, as concentrações de ZnO e as propriedades térmicas dos filamentos.

5.3.5.3 Análise Antimicrobiana

As pesquisas relacionadas a agentes antimicrobianos desempenham um papel crucial na indústria têxtil, pois abrem portas para diversas aplicações, como na área medicinal e em embalagens de alimentos, entre outras. A atividade antimicrobiana dos filamentos funcionalizados com ZnO foi testada contra a bactéria gram-negativa *E. coli*, seguindo a norma de determinação da atividade antimicrobiana de agentes antimicrobianos em condições de contacto dinâmico (ASTM E2149-20). Os resultados do desempenho antimicrobiano dos filamentos, expressos em unidades formadoras de colônias, estão apresentados na Tabela 12.

Vale a pena destacar, que esta foi uma análise preliminar e que serão realizados novos testes em triplicata para bactérias gram-negativa e gram-positiva.

Tabela 12 Comportamento antimicrobiano de amostras de filamentos funcionalizados sobre *Escherichia coli* (ATCC 25922).

Amostra	Número de UFC*		Redução Microbiana (Log ₁₀ UFC mL ⁻¹)
	Tempo zero	Tempo 24 horas	
Verde 0%	3x10 ⁴	2x10 ⁶	-1,82
Verde 5%	3x10 ⁴	2,6x10 ⁶	-1,94
Verde 10%	3x10 ⁴	1x10 ⁴	0,48
Verde 15%	3x10 ⁴	3,4x10 ⁴	-0,05
Verde 20%	3x10 ⁴	1,8x10 ⁴	0,22
Controle	3x10 ⁴	4,6x10 ⁵	-1,18

* unidade formadora de colônia

Os filamentos com 10% e 20% de ZnO exibiram atividade antimicrobiana contra *E. coli*, causando 66% e 40% de inibição do crescimento bacteriano, respectivamente. Estes resultados são inferiores ao apresentado na literatura, no qual, a funcionalização com ZnO nas concentrações de 1, 3, 5 e 7% apresentaram redução microbiana entre 4 e 9 Log₁₀UFC mL⁻¹ (SAEDI *et al.*, 2021; SHANKAR *et al.*, 2015; SHANKAR; WANG; RHIM, 2018).

Embora o mecanismo exato de ação antimicrobiana do ZnO ainda não tenha sido completamente explicado, alguns prováveis mecanismos têm sido propostos. Primeiramente, a atividade antimicrobiana pode ser decorrente ao contato direto do ZnO com a parede celular do microrganismo, resultando na destruição da integridade celular bacteriana ou até mesmo danificar o DNA e perturbar sua replicação. Outra proposta de mecanismo é em relação a liberação de Zn²⁺, no qual, os íons de zinco liberados poderiam penetrar no citoplasma das bactérias e reagir com o conteúdo citoplasmático e com a parede celular. Além disso, um terceiro mecanismo envolve a geração de espécies reativas de oxigênio pelo ZnO, que danificam as membranas celulares bacterianas (LI, X. *et al.*, 2021; SAEDI *et al.*, 2021; SHANKAR; WANG; RHIM, 2018).

Os filamentos sem funcionalização e com 5% e 15% de ZnO não demonstraram atividade antimicrobiana contra a bactéria *E. coli*, pois observou-se um aumento nas unidades formadoras de colônias (UFC). Essa falta de eficácia pode estar relacionada ao fato de o ZnO não estar sendo liberado ao meio, uma vez que a funcionalização ocorreu na matriz da celulose regenerada, e não na superfície. Isso pode estar limitando a difusão do ZnO.

Além disso, é importante destacar que a atividade antimicrobiana está relacionada ao tamanho das partículas de ZnO. Partículas menores têm uma área superficial maior, o que resulta em uma atividade antimicrobiana mais intensa (KRÓL *et al.*, 2017). Portanto, seria apropriado conduzir uma pesquisa para investigar o tamanho das partículas de ZnO utilizadas neste contexto.

Uma outra possibilidade para a falta de atividade antimicrobiana nos filamentos pode estar relacionada ao processo de imersão do filamento em um banho de coagulação, com o objetivo de assegurar a remoção de possíveis resíduos de LIs. Durante esse período de imersão, é plausível que tenha ocorrido a migração do ZnO, resultando na diminuição da quantidade de ZnO presente nas fibras, especialmente naquelas que se encontravam na camada mais superficial. Isso, por sua vez, poderia ter impactado negativamente na eficácia antimicrobiana dos filamentos, tornando-a menos intensa devido ao contato reduzido entre os agentes contaminantes e o agente antimicrobiano.

5.4 CONCLUSÃO

Este estudo ressalta a viabilidade de utilizar resíduos de algodão provenientes do processo de escovação têxtil como uma fonte valiosa de celulose, com o propósito de obter filamentos regenerados que apresentam propriedades promissoras para aplicações de destaque. Os filamentos resultantes exibiram características distintas conforme a origem do resíduo: os filamentos obtidos a partir do resíduo de cor verde mantiveram a coloração verde característica, enquanto aqueles oriundos do resíduo descolorido exibiram tonalidade amarela. Por outro lado, os filamentos derivados do algodão hidrófilo se mostraram transparentes.

A análise morfológica evidenciou que os filamentos possuíam uma estrutura homogênea e compacta. Entretanto, na seção transversal, foram observadas irregularidades na circunferência. O grau de polimerização se destacou quando a concentração de cossolvente de 30%, especialmente quando o cossolvente utilizado foi o DMSO. Notavelmente, os filamentos fabricados com 30% de DMSO também exibiram as melhores propriedades mecânicas. Esses resultados reforçam a interconexão entre as propriedades mecânicas e o grau de polimerização dos filamentos. Essa compreensão de interconexão é crucial para o desenvolvimento e aprimoramento contínuo dos filamentos regenerados, abrindo caminho para aplicações inovadoras e relevantes.

Os filamentos regenerados foram submetidos a um processo de melhorias durante sua fabricação, trazendo consigo diversas vantagens notáveis. Essas modificações resultaram em filamentos com menor espessura, uma notável uniformidade ao longo de seu comprimento e a eliminação de uma etapa manual anteriormente necessária durante o processo de obtenção. Além dessas melhorias na produção, as propriedades mecânicas do filamento que passou por melhorias no processo também revelaram um aumento significativo em comparação com os filamentos produzidos pelo processo tradicional. Essas modificações não apenas aprimorou as características estruturais e mecânicas dos filamentos regenerados, mas também simplificou e tornou mais eficiente o processo de fabricação.

Os filamentos funcionalizados exibiram uma morfologia homogênea, acompanhada de uma leve rugosidade na superfície, sugerindo uma distribuição uniforme do ZnO ao longo de sua estrutura. No entanto, apesar das melhorias alcançadas por meio das modificações do processo de fabricação, a seção transversal ainda revelou irregularidades na circunferência, o que aponta para a necessidade de investigações adicionais com o objetivo de aprimorar a uniformização dessa característica.

Notavelmente, a funcionalização promoveu melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos filamentos. As análises indicaram que a resistência mecânica, a tenacidade e outras características foram notadamente aprimoradas nesse processo. Especial destaque é observado na funcionalização com 10% de ZnO, que apresentou os melhores resultados nesse sentido. A estabilidade térmica dos filamentos regenerados não foi afetada pela funcionalização com ZnO. Isso sugere que a incorporação desse material não comprometeu a capacidade dos filamentos de manter suas propriedades térmicas. Os filamentos funcionalizados com 10% e 20% de ZnO apresentaram atividade antimicrobiana contra *E. coli*.

Esses resultados enfatizam o potencial da funcionalização com ZnO para elevar as propriedades dos filamentos de celulose regenerada, conferindo-lhes atributos superiores e abrindo caminho para uma ampla gama de aplicações promissoras.

6 CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo explorar a valorização do resíduo de algodão colorido proveniente da peluciadeira, com o propósito de obter materiais funcionais e sustentáveis. Uma das principais preocupações deste estudo era a utilização eficiente dos resíduos coloridos na indústria têxtil. Como parte desse esforço, a pesquisa se concentrou na descoloração do resíduo de cor verde, visando a obtenção de um branco específico que poderia ser usado para tingir substratos têxteis no futuro. A abordagem adotada envolveu a descoloração química redutiva, que se mostrou altamente promissora, permitindo a melhoria das condições de processo para maximizar a eficácia da descoloração. A condição ideal de descoloração resultou em uma eficiência de descoloração de 77%, com um grau Berger de $50,5 \pm 3,5$. No entanto, a tentativa de usar a enzima lacase para descoloração não obteve sucesso, sugerindo limitações dessa enzima para esse contexto específico.

Outra frente de pesquisa abordada neste estudo envolveu a dissolução bem-sucedida da celulose usando o líquido iônico [EMIM]Cl, com uma temperatura ótima de dissolução estabelecida em 110 °C. A análise da cinética de dissolução e do comportamento de intumescimento, realizada ao longo do tempo através de microscopia óptica de luz polarizada, revelou diferenças substanciais entre os resíduos. Isso possibilitou alcançar uma dissolução completa da celulose em 1 h e 30 min para resíduo descolorido e algodão hidrófilo, e em 2 h e 30 min para resíduo verde. Um aspecto notável foi a manutenção da cor original das amostras após o processo de dissolução e regeneração, eliminando a necessidade de tingimento adicional e permitindo a reciclagem do líquido iônico sem contaminação. Além disso, o filme resultante do resíduo verde descolorido exibiu transparência, assemelhando-se ao algodão hidrófilo.

Os filmes de celulose regenerada apresentaram características morfológicas uniformes. Análises de difração de raios X (XRD) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) confirmaram a transformação da celulose da forma cristalina I para II após os processos de dissolução e regeneração. No entanto, os filmes de celulose regenerada demonstraram menor estabilidade térmica em comparação com os resíduos originais, possivelmente devido à redução da cristalinidade. A coloração do resíduo verde não afetou as propriedades do filme regenerado, indicando um potencial de reaproveitamento, o que contribui para a economia circular na indústria têxtil.

O efeito dos cossolventes DMSO e DMF foram investigados com o propósito de obter filamentos regenerados que apresentam propriedades promissoras. Os filamentos resultantes

exibiram características visuais distintas conforme a coloração de origem das amostras. A análise morfológica evidenciou que os filamentos possuíam uma estrutura homogênea e compacta, porém com irregularidades ao longo do comprimento e da circunferência. O grau de polimerização se destacou quanto a concentração de cossolvente de 30%, especialmente quando o cossolvente utilizado foi o DMSO. Notavelmente, os filamentos fabricados com 30% de DMSO também exibiram as melhores propriedades mecânicas. Esses resultados reforçam a interconexão entre as propriedades mecânicas e o grau de polimerização dos filamentos.

O processo de obtenção dos filamentos foi modificado, resultando em filamentos mais finos, uniformes e com melhor desempenho mecânico em comparação com o processo tradicional. Além disso, a funcionalização dos filamentos com óxido de zinco (ZnO) demonstrou melhorias significativas nas propriedades mecânicas. A incorporação de ZnO não afetou a estabilidade térmica dos filamentos. Os filamentos funcionalizados com 10% e 20% de ZnO apresentaram atividade antimicrobiana contra *E. coli*, abrindo portas para aplicações inovadoras e relevantes, que vão desde têxteis técnicos a dispositivos médicos.

Os três estudos colaboram para uma abordagem mais sustentável na indústria têxtil, explorando diferentes aspectos da reciclagem e reutilização de resíduos. Desde a descoloração eficaz de corantes até a regeneração de celulose e a melhoria das propriedades de filamentos regenerados, essas pesquisas fornecem insights cruciais para o desenvolvimento de processos mais eficientes, redução do desperdício e diminuição do impacto ambiental. As publicações realizadas a partir dessas pesquisas estão apresentadas no Apêndice C. Juntas, essas descobertas avançam o campo da reciclagem têxtil e oferecem soluções inovadoras para os desafios enfrentados pela indústria.

Desenvolvimentos futuros podem ser realizados, e entre eles destaca-se a investigação da influência da combinação de cores na descoloração química e, conseqüentemente, na coloração resultante da celulose regenerada. Adicionalmente, seria valioso conduzir um estudo sobre a toxicidade dos filmes regenerados, especialmente considerando sua aplicabilidade em embalagens destinadas a alimentos. Por último, é recomendável explorar a viabilidade das aplicações da celulose regenerada obtida, tanto proveniente dos filmes regenerados quanto dos filamentos, a fim de avaliar sua utilidade em diversas áreas.

REFERÊNCIAS

ABDEL-HALIM, E. S. Simple and economic bleaching process for cotton fabric. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 88, n. 4, p. 1233–1238, 2012. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.082>

ABDULKHANI, A. *et al.* Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 57–63, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.040>

ABIT, A. B. da I. T. e de C. **Perfil do Setor (atualizados em fevereiro de 2022)**. [S. l.], 2022. Available at: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 13 set. 2022.

ABRAPA, A. B. dos P. de A. **Algodão no Brasil**. [S. l.], 2022. Available at: <https://www.abrapa.com.br/Paginas/dados/algodao-no-brasil.aspx>. Acesso em: 13 set. 2022.

ACHARYA, S.; HU, Y.; ABIDI, N. Cellulose dissolution in ionic liquid under mild conditions: Effect of hydrolysis and temperature. **Fibers**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–14, 2021. Available at: <https://doi.org/10.3390/fib9010005>

ACHAW, O.-W.; DANSO-BOATENG, E. Textile and Fabric Manufacture. **Chemical and Process Industries**, [s. l.], p. 67–105, 2021. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-030-79139-1_3. Acesso em: 10 fev. 2022.

ADITYA, A. *et al.* Zinc Oxide Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids Show High Antimicrobial Efficacy to Skin-Specific Bacteria. **Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 10, p. 15401–15411, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01463>

ADU, C. *et al.* Continuous and sustainable cellulose filaments from ionic liquid dissolved paper sludge nanofibers. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 280, p. 124503, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124503>

AGUIAR, C. R. L. de. **Engenharia têxtil: uma abordagem simplificada**. 1. ed. [S. l.: s. n.], 2022.

AHN, K. *et al.* How Alkaline Solvents in Viscosity Measurements Affect Data for Oxidatively Damaged Celluloses: Cupri-Ethylenediamine. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 20, n. 11, p. 4117–4125, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00956>

ALMANSA, E. V. A. *et al.* Influence of Structure on Dye Degradation with Laccase. **Biocatalysis and Biotransformation**, [s. l.], v. 22, p. 315–324, 2004. Available at: <https://doi.org/10.1080/10242420400024508>

ALOMAR, A.; MANUBENS, E. Bleaching agents. **European Handbook of Dermatological Treatments**, [s. l.], v. 4, p. 1421–1426, 2015. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-662-45139-7_138

AMALINIA, A. N. *et al.* Relationship between dissolution temperature and properties of oil palm biomass based-regenerated cellulose films prepared via ionic liquid. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 221, n. October 2017, p. 382–389, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.028>

AMINI, E. *et al.* Ionic Liquid/ZnO Assisted Preparation of High Barrier Cellulose Nanocomposite Films by In Situ Ring-Opening Polymerization of Lactide Monomers. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 2576–2594, 2023. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02740-7>

AMINI, E.; VALLS, C.; RONCERO, M. B. Promising nanocomposites for food packaging based on cellulose – PCL films reinforced by using ZnO nanoparticles in an ionic liquid. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 193, n. June 2022, p. 116246, 2023. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116246>

ANDANSON, J. M. *et al.* Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 16, n. 5, p. 2528–2538, 2014. Available at: <https://doi.org/10.1039/c3gc42244e>

ANSELL, M. P.; MWAIKAMBO, L. Y. **The structure of cotton and other plant fibres**. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2009. v. 2 Available at: <https://doi.org/10.1533/9781845697310.1.62>

ARAÚJO, A. M. De *et al.* Regenerated cellulose scaffolds: Preparation, characterization and toxicological evaluation. **Carbohydrate Polymers J**, [s. l.], v. 136, p. 892–898, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.066>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13538 Material têxtil - Análise qualitativa**. Rio de Janeiro: [s. n.], 1995.

ATAV, R. *et al.* Laccase-catalyzed enzymatic dyeing of cotton fabrics. **Textile**

Research Journal, [s. l.], v. 92, n. 17–18, p. 2980–3015, 2022. Available at: <https://doi.org/10.1177/00405175211006937>

BAGHAEI, B.; SKRIFVARS, M. All-Cellulose Composites: A Review of Recent Studies on Structure, Properties and Applications. **Molecules (Basel, Switzerland)**, Switzerland, v. 25, n. 12, p. 2836, 2020. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules25122836>

BAGHERI, M.; RABIEH, S. Preparation and characterization of cellulose-ZnO nanocomposite based on ionic liquid ([C 4 mim] Cl). [s. l.], p. 699–705, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9857-3>

BEIKZADEH, S. *et al.* Electrospun ethyl cellulose/poly caprolactone/gelatin nanofibers: The investigation of mechanical, antioxidant, and antifungal properties for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 191, n. September, p. 457–464, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.065>

BENKHAYA, S.; SOUAD, M.; EL, A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, [s. l.], v. 6, n. October 2019, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>

BENKHAYA, S.; SOUAD, M.; HARFI, A. El. A review on classifications , recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 115, n. March, p. 107891, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>

BERRADI, M. *et al.* Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, [s. l.], v. 5, n. 11, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>

BIGAMBO, P. *et al.* The effect of the acid/dithionite/peroxide treatments on reactively dyed cotton and indigo dyed denim and the implications for waste cellulosic recycling. **Journal of the Textile Institute**, [s. l.], v. 111, n. 6, p. 785–794, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1662874>

BOURASSI, L. *et al.* Materials Today : Proceedings A molecular dynamics (MD) simulation of the solubility behaviours of cellulose in aqueous cuprammonium hydroxide solution. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 72, p. 3882–3889, 2023. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.173>

BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. West Yorkshire: [s. n.],

2001.

BUSZEWSKA-FORAJTA, M.; MARKUSZEWSKI, M. J.; KALISZAN, R. Free silanols and ionic liquids as their suppressors in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1559, p. 17–43, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.002>

CANEVAROLO, S. V. **CIÊNCIA DOS POLÍMEROS Um texto básico para tecnólogos e engenheiros 3ª edição-3ª reimpressão Revisada e ampliada**. 3. ed. São Paulo: [s. n.], 2002. v. 3 edE-book.

CAO, Y. *et al.* Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 147, p. 13–21, 2009. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.011>

CARRILLO, F. *et al.* Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 2229–2234, 2004. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003>

CHAKRABORTY, J. N. Dyeing with reactive dye. *In*: FUNDAMENTALS AND PRACTICES IN COLOURATION OF TEXTILES. [S. l.: s. n.], 2010. p. 57–75. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857092823.57>

CHATTOPADHYAY, D. P. Chemistry of dyeing. *In*: HANDBOOK OF TEXTILE AND INDUSTRIAL DYEING VOLUME 1: PRINCIPLES, PROCESSES AND TYPES OF DYES. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 150–183. Available at: <https://doi.org/10.1533/9780857093974.1.150>

CHEN, J. Synthetic Textile Fibers: Regenerated Cellulose Fibers. *In*: TEXTILES AND FASHION: MATERIALS, DESIGN AND TECHNOLOGY. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2015. v. 2014, p. 79–95. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00004-0>

CHEN, Jinghuan *et al.* Combined effects of raw materials and solvent systems on the preparation and properties of regenerated cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 128, p. 147–153, 2015. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.027>

CHERIF, C. The Textile Process Chain and Classification of Textile Semi-finished Products. *In*: TEXTILE MATERIALS FOR LIGHTWEIGHT CONSTRUCTIONS. [S. l.: s.

n.], 2016. p. 9–35. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-46341-3>

CIECHAŃSKA, D.; WESOŁOWSKA, E.; WAWRO, D. An introduction to cellulosic fibres. *In: HANDBOOK OF TEXTILE FIBRE STRUCTURE*. [S. l.]: Elsevier, 2009. v. 2, p. 3–61. Available at: <https://doi.org/10.1533/9781845697310.1.3>

ÇIFÇI, D. I. *et al.* Determination of the color removal efficiency of laccase enzyme depending on dye class and chromophore. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 80, n. 1, p. 134–143, 2019. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.2019.255>

COELHO, G. D. *et al.* In silico and in vitro assays suggests Congo red dye degradation by a *Lentinus* sp. laccase enzyme. **J Biomol Struct Dyn.**, [s. l.], v. 30, p. 1–12, 2023. Available at: <https://doi.org/10.1080/07391102.2023.2216282>

COLOMBI, B. L. **Biopreparação enzimática de malha de algodão: avaliação de parâmetros processuais e reúso da solução enzimática**. 167 f. 2021. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2021.

COLOUR INDEX. **Colour Index™ Explained**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://colour-index.com/ci-explained>.

COLOUR INDEX. **Definitions of a dye and a pigment**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>.

CONWAY, R. 7 - Technical textile finishing. *In: HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. B. T.-H. of T. T. (Second E. (org.)). Woodhead Publishing Series in Textiles*. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2016. p. 189–210. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-458-1.00007-8>

CRISTÓVÃO, R. O. *et al.* Modeling the discoloration of a mixture of reactive textile dyes by commercial laccase. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 100, n. 3, p. 1094–1099, 2009. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.007>

CUISSINAT, Celine; NAVARD, P. Swelling and dissolution of cellulose part II: Free floating cotton and wood fibres in NaOH-water-additives systems. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 244, p. 19–30, 2006. Available at: <https://doi.org/10.1002/masy.200651202>

CUISSINAT, Céline; NAVARD, P. Swelling and dissolution of cellulose , Part III : plant fibres in aqueous systems. **Cellulose**, [s. l.], v. 15, p. 67–74, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9158-4>

CUISSINAT, Céline; NAVARD, P.; HEINZE, T. Swelling and dissolution of cellulose, Part V: Cellulose derivatives fibres in aqueous systems and ionic liquids. **Cellulose**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 75–80, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9159-3>

CZYŻOWSKA, A.; BARBASZ, A. A review : zinc oxide nanoparticles – friends or enemies ? **International Journal of Environmental Health Research**, [s. l.], v. 00, n. 00, p. 1–17, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1080/09603123.2020.1805415>

D'SILVA, A. P.; HARRISON, G.; HORROCKS, A. R. Investigation into Cotton Fibre Morphology Part II : Effect of Scouring and Bleaching Treatments on Absorption. **The Journal of The Textile Institute**, [s. l.], v. 91, n. 1, p. 107–122, 2000. Available at: <https://doi.org/10.1080/00405000008659492>

DE SILVA, R.; BYRNE, N. Utilization of cotton waste for regenerated cellulose fibres: Influence of degree of polymerization on mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 174, p. 89–94, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.042>

DEOPURA, B. L.; PADAKI, N. V. Synthetic Textile Fibres: Polyamide, Polyester and Aramid Fibres. *In: TEXTILES AND FASHION: MATERIALS, DESIGN AND TECHNOLOGY.* [S. l.]: Elsevier Ltd, 2015. p. 97–114. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00005-2>

DISSANAYAKE, N. *et al.* Dissolution of cotton cellulose in 1:1 mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium methylphosphonate and 1-alkylimidazole co-solvents. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 221, n. February, p. 63–72, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.071>

DISSANAYAKE, N. *et al.* Substituent effects on cellulose dissolution in imidazolium-based ionic liquids. **Cellulose**, [s. l.], v. 25, n. 12, p. 6887–6900, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2055-1>

DOCHIA, M. *et al.* **Cotton fibres**. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2012. Available at: <https://doi.org/10.1533/9780857095503.1.9>

DUAN, Y. *et al.* Cellulose and chitin composite materials from an ionic liquid and a green co-solvent. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 192, n. March, p. 159–165, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.045>

DWORAK, C. *et al.* Imidazole-based ionic liquids for free radical photopolymerization.

Designed Monomers and Polymers, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 262–270, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1080/15685551.2014.999466>

EGOROVA, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 117, n. 10, p. 7132–7189, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562>

EID, B. M.; IBRAHIM, N. A. Recent developments in sustainable finishing of cellulosic textiles employing biotechnology. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 284, p. 124701, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124701>

EL SEOUD, O. A. *et al.* Cellulose in ionic liquids and alkaline solutions: Advances in the mechanisms of biopolymer dissolution and regeneration. **Polymers**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 1–28, 2019. Available at: <https://doi.org/10.3390/polym11121917>

ELMOGAHZY, Y. E. Fibers. *In*: ENGINEERING TEXTILES. [S. l.: s. n.], 2020. p. 191–222. Available at: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102488-1.00008-3>

ELSAYED, S. *et al.* Correction to “Recycling of Superbase-Based Ionic Liquid Solvents for the Production of Textile-Grade Regenerated Cellulose Fibers in the Lyocell Process”. **ACS sustainable chemistry & engineering**, [s. l.], v. 8, n. 49, p. 18345, 2020a. Available at: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07773>. Acesso em: 4 dez. 2021.

ELSAYED, S. *et al.* Recycling of Superbase-Based Ionic Liquid Solvents for the Production of Textile-Grade Regenerated Cellulose Fibers in the Lyocell Process. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 37, p. 14217–14227, 2020b. Available at: https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C05330/SUPPL_FILE/SC0C05330_SI_001.PDF. Acesso em: 4 dez. 2021.

EREN, S. Photocatalytic hydrogen peroxide bleaching of cotton. **Cellulose**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 3679–3689, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1814-3>

FAROOQ, A. *et al.* Comparative performance evaluation of conventional bleaching and enzymatic bleaching with glucose oxidase on knitted cotton fabric. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 42, p. 167–171, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.021>

FREITAS, A.; MATHEWS, R. **Viscose fibres production**. [S. l.], 2017. Available at:

https://waterfootprint.org/media/downloads/Viscose_fibres_Sustainability.pdf.

FREUDENBERG, C. Textile Fiber Materials. *In: TEXTILE MATERIALS FOR LIGHTWEIGHT CONSTRUCTIONS*. Springered. [S. l.: s. n.], 2016. p. 1–35. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-46341-3>

GHANDI, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, [s. l.], v. 04, n. 01, p. 44–53, 2014. Available at: <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>

GORDON, S.; HSIEH, Y.-L. **Cotton: Science and technology**. Woodhead Ped. Cambridge, England: [s. n.], 2007.

GREEN, M. D.; LONG, T. E. Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies. **Polymer Reviews**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 291–314, 2009. Available at: <https://doi.org/10.1080/15583720903288914>

GURUDATT, K.; TRIPATHI, V. S. Studies on changes in morphology during carbonization and activation of pretreated viscose rayon fabrics. **Carbon**, [s. l.], v. 36, p. 1371–1377, 1998.

HAIPOUR, A. R.; RAFIEE, F. Recent Progress in Ionic Liquids and their Applications in Organic Synthesis. **Organic Preparations and Procedures International**, [s. l.], v. 47, n. 4, p. 249–308, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1080/00304948.2015.1052317>

HALLAC, B. B.; ARTHUR J. RAGAUSKAS. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 5, p. 215–225, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1002/BBB>

HANID, N. A. *et al.* Development of regenerated cellulose/halloysites nanocomposites via ionic liquids. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 99, p. 91–97, 2014. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.080>

HAULE, L. V.; CARR, C. M.; RIGOUT, M. Preparation and physical properties of regenerated cellulose fibres from cotton waste garments. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 112, p. 4445–4451, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.086>

HERMANUTZ, F. *et al.* Processing of Cellulose Using Ionic Liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 304, n. 2, p. 1–8, 2019a. Available at: <https://doi.org/10.1002/mame.201800450>

HERMANUTZ, F. *et al.* Processing of Cellulose Using Ionic Liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 304, n. 2, p. 1800450, 2019b. Available at: <https://doi.org/10.1002/mame.201800450>

HOUCK, M. M.; SIEGEL, J. A. Textile Fibers. **Fundamentals of Forensic Science**, [s. l.], p. 381–404, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800037-3.00015-7>

HUANG, K.; WANG, Y. Recent applications of regenerated cellulose films and hydrogels in food packaging. **Current Opinion in Food Science**, [s. l.], v. 43, p. 7–17, 2022. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.COFS.2021.09.003>

HUNGER, K. **Industrial Dyes - Chemistry, Properties, Applications**. Germany: [s. n.], 2003. ISSN 00211699.

HUO, F.; LIU, Z.; WANG, W. Cosolvent or Antisolvent? A Molecular View of the Interface between Ionic Liquids and Cellulose upon Addition of Another Molecular Solvent. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 117, p. 11780–11792, 2013. Available at: <https://doi.org/doi.org/10.1021/jp407480b>

IMRAN, M. A. *et al.* Sustainable and economical one-step desizing, scouring and bleaching method for industrial scale pretreatment of woven fabrics. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 108, p. 494–502, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.073>

IRACHETA-CÁRDENAS, M. M. *et al.* A Pycnopus sanguineus laccase for denim bleaching and its comparison with an enzymatic commercial formulation. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 177, p. 93–100, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.008>

ISIK, M.; SARDON, H.; MECERREYES, D. Ionic liquids and cellulose: Dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. **International Journal of Molecular Sciences**, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 11922–11940, 2014. Available at: <https://doi.org/10.3390/ijms150711922>

J. W. S. HEARLE, W. E. M. **Physical Properties of Textile Fibres**. 4. ed. [S. l.: s. n.], 2008.

JIANG, G. *et al.* Structure and properties of regenerated cellulose fibers from different technology processes. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 87, n. 3, p. 2012–2018, 2018.

Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.022>

JIANG, W. *et al.* Regenerated cellulose fibers from waste bagasse using ionic liquid. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 18, n. 81, p. 1949–1958, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1177/0040517511414974>

JIANG, X. *et al.* A review on raw materials, commercial production and properties of lyocell fiber. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 16–25, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.03.002>

JOSHI, M. *et al.* Scouring of cotton using marine pectinase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [s. l.], v. 98, p. 106–113, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.10.010>

JU, Z. *et al.* Theoretical Mechanism on the Cellulose Regeneration from a Cellulose/EmimOAc Mixture in Anti-Solvents. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 1–12, 2022. Available at: <https://doi.org/10.3390/ma15031158>

KADOLPH, S. J. *et al.* **Textiles Twelfth Edition**. Boston: [s. n.], 2017. *E-book*.

KARMAKAR, S. R. Application of biotechnology in the pre-treatment processes of textiles. *In*: ELSEVIER SCIENCE B.V (org.). **CHEMICAL TECHNOLOGY IN THE PRE-TREATMENT PROCESSES OF TEXTILES**. 12. ed. Amsterdam: [s. n.], 1998. v. 45, p. 75–86.

KNIHS, A. F. *et al.* Propriedades de fibras de celulose regenerada. **Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 3, p. 1–8, 2022.

KO, H. *et al.* Preparation and Characterization of Cellulose-ZnO Nanolayer Film by Blending Method. **Macromolecular Research**, [s. l.], p. 4–8, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13233-015-3111-4>

KOH, J. **Dyeing of cellulosic fibres**. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1533/9780857094919.1.129>

KÖNIG, H. C. G. F. H. Redox-mediated decolorization of synthetic dyes by fungal laccases. **Appl Microbiol Biotechnol**, [s. l.], v. 59, p. 672–678, 2002. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1047-z>

KOSAN, B.; MICHELS, C.; MEISTER, F. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. **Cellulose**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 59–66, 2008. Available at:

<https://doi.org/10.1007/s10570-007-9160-x>

KRÓL, A. *et al.* Zinc oxide nanoparticles : Synthesis , antiseptic activity and toxicity mechanism. [s. l.], v. 249, p. 37–52, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>

KUO, C. F. J.; LIN, W. T. Optimum processing parameters of sueding fabric comfort by applying the Taguchi method and fuzzy theory. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 89, n. 23–24, p. 5165–5176, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1177/0040517519849465>

LADCHUMANANANDASIVAM, R. **PROCESSOS QUÍMICOS TÊXTEIS Tingimento Têxtil.** [S. l.], 2008. Available at: https://www.academia.edu/5804371/PROCESSOS_QUÍMICOS_TÊXTEIS_Tingimento_Têxtil_Volume_III_UNIVERSIDADE_FEDERAL_DO_RIO_GRANDE_DO_NORTE_CENTRO_DE_TECNOLOGIA.

LAN, W. *et al.* Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 86, n. 2, p. 672–677, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.013>

LAURENTINO, L. D. S. **PURIFICAÇÃO DE IgG DO SORO HUMANO UTILIZANDO MATRIZES DE HIDROXIAPATITA DE ESTRÔNCIO E DE QUITOSANA-ALGINATO COM CORANTES IMOBILIZADOS.** 108 f. 2022. - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, Fortaleza, 2022.

LEE, Y. J. *et al.* Structure and Mechanical Properties of Regenerated Cellulose Fibers Wet-Spun from Ionic Liquid/Cosolvent Systems. **Fibers and Polymers**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 501–511, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8335-z>. Acesso em: 5 dez. 2021.

LETHESH, K. C. *et al.* Highly efficient cellulose dissolution by alkaline ionic liquids. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 229, n. November 2019, p. 115594, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115594>

LEWIS, D. M. **The chemistry of reactive dyes and their application processes.** [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.301>

LI, R. *et al.* Decolorization of dark-colored waste cotton fabric using redox decoloring

agents. **RSC Advances**, [s. l.], v. 12, n. 28, p. 17689–17700, 2022. Available at: <https://doi.org/10.1039/d2ra02071h>

LI, X. *et al.* Facile in situ fabrication of ZnO-embedded cellulose nanocomposite films with antibacterial properties and enhanced mechanical strength via hydrogen bonding interactions. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 183, p. 760–771, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.175>

LI, X. *et al.* Room-Temperature Superbase-Derived Ionic Liquids with Facile Synthesis and Low Viscosity: Powerful Solvents for Cellulose Dissolution by Destroying the Cellulose Aggregate Structure. **Macromolecules**, [s. l.], v. 53, n. 9, p. 3284–3295, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00592>

LIU, H. *et al.* Closed - loop recycling of colored regenerated cellulose fibers from the dyed cotton textile waste. **Cellulose**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 2597–2610, 2023. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-022-05002-w>

LIU, W. *et al.* Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 206, n. October 2018, p. 141–148, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.046>

LIU, X. *et al.* Transparent and conductive cellulose film by controllably growing aluminum doped zinc oxide on regenerated cellulose film. **Cellulose**, [s. l.], v. 27, n. 9, p. 4847–4855, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03147-0>

LIU, Z. *et al.* Characterization of the regenerated cellulose films in ionic liquids and rheological properties of the solutions. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 128, n. 1–2, p. 220–227, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.062>

LV, F. *et al.* Isolation and recovery of cellulose from waste nylon/cotton blended fabrics by 1-allyl-3-methylimidazolium chloride. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 123, p. 424–431, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.043>

MA, Y. *et al.* Circular Textiles: Closed Loop Fiber to Fiber Wet Spun Process for Recycling Cotton from Denim. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, [s. l.], v. 7, p. 11937–11943, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06166>

MA, Y. *et al.* Regenerated Cellulose Fibers Wetspun from Different Waste Cellulose Types. **Journal of Natural Fibers**, [s. l.], v. 18, n. 12, p. 2338–2350, 2021a. Available at:

<https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1726244>

MA, Y. *et al.* Regenerated Cellulose Fibers Wetspun from Different Waste Cellulose Types Regenerated Cellulose Fibers Wetspun from Different Waste. **Journal of Natural Fibers**, [s. l.], v. 18, n. 12, p. 2338–2350, 2021b. Available at: <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1726244>

MA, Y. *et al.* Upcycling of waste textiles into regenerated cellulose fibres: impact of pretreatments. **Journal of the Textile Institute**, [s. l.], v. 111, n. 5, p. 630–638, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1656355>

MÄKELÄ, V. *et al.* Clustered Single Cellulosic Fiber Dissolution Kinetics and Mechanisms through Optical Microscopy under Limited Dissolving Conditions. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 1635–1645, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b01797>

MANIAN, A. P.; PHAM, T.; BECHTOLD, T. Regenerated cellulosic fibers. **Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres**, [s. l.], p. 329–343, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00010-9>

MEDRONHO, B.; LINDMAN, B. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 222, p. 502–508, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004>

MEENATCHI, B.; RENUGA, V.; MANIKANDAN, A. Cellulose dissolution and regeneration using various imidazolium based protic ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 238, p. 582–588, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.008>

MEKSI, N.; MOUSSA, A. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 161, p. 105–126, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.066>

MENDES, I. S. F.; PRATES, A.; EVTUGUIN, D. V. Production of rayon fibres from cellulosic pulps: State of the art and current developments. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 273, n. July, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118466>

MICHUD, A. *et al.* Ioncell-F: ionic liquid-based cellulosic textile fibers as an alternative to viscose and Lyocell. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 86, n. 5, p. 543–552,

2016. Available at: <https://doi.org/10.1177/0040517515591774>

MICHUD, A.; HUMMEL, M.; SIXTA, H. Influence of molar mass distribution on the final properties of fibers regenerated from cellulose dissolved in ionic liquid by dry-jet wet spinning. **Polymer**, [s. l.], v. 75, p. 1–9, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.017>

MIYAMOTO, H. *et al.* Structural reorganization of molecular sheets derived from cellulose II by molecular dynamics simulations. **Carbohydrate Research**, [s. l.], v. 344, n. 9, p. 1085–1094, 2009. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.03.014>

MOIN, S. F.; NOR, M.; OMAR, B. Laccase Enzymes : Purification , Structure to Catalysis and Tailoring. **Protein & Peptide Letters**, [s. l.], v. 21, p. 707–713, 2014.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5. ed. New York: John Wiley, 2001.

MQONI, N. *et al.* Ionic liquids, the mixture of ionic liquids and their co-solvent with N, N-dimethylformamide as solvents for cellulose using experimental and COSMO study. **Results in Engineering**, [s. l.], v. 15, n. May, p. 100484, 2022a. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100484>

MQONI, N. *et al.* Results in Engineering Ionic liquids , the mixture of ionic liquids and their co-solvent with N , N-dimethylformamide as solvents for cellulose using experimental and COSMO study. **Results in Engineering**, [s. l.], v. 15, n. May, p. 100484, 2022b. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100484>

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. Wileyed. New York: [s. n.], 1995.

NAGARAJAN, S. *et al.* Cellulose II as bioethanol feedstock and its advantages over native cellulose. **Renewable & sustainable energy reviews**, [s. l.], v. 77, p. 182–192, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.118>

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Summary for CID 137216237, Reactive Red 195**. [S. l.], [s. d.]. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Reactive-Red-195#section=Related-Compounds-with-Annotation>.

NEGI, S.; PANDEY, A. K. Ionic Liquid Pretreatment. **Pretreatment of Biomass:**

Processes and Technologies, [s. l.], p. 137–155, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800080-9.00008-6>

NEGM, M.; SANAD, S. Cotton fibres, picking, ginning, spinning and weaving. *In: HANDBOOK OF NATURAL FIBRES*. Giza: Elsevier Ltd, 2020. p. 3–48. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818782-1.00001-8>

NIINIMÄKI, K. *et al.* The environmental price of fast fashion. **Nature Reviews Earth and Environment**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 189–200, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0039-9>

NOORHISHAM, N. A. *et al.* Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 326, p. 115340, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115340>

OGULATA, R. T.; BALCI, O. Investigation of the Stripping Process of the Reactive Dyes Using Organic Sulphur Reducing Agents in Alkali Condition. **Fibers and Polymers**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 25–36, 2007.

OLSSON, C.; WESTMAN, G. Wet spinning of cellulose from ionic liquid solutions–viscometry and mechanical performance _ Enhanced Reader.pdf. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 127, n. 6, p. 4542–4548, 2012. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.38064>

OZOKWELU, D. *et al.* Preparation and Characterization of Ionic Liquids. *In: NOVEL CATALYTIC AND SEPARATION PROCESSES BASED ON IONIC LIQUIDS*. [S. l.: s. n.], 2017. p. 13–44. Available at: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802027-2.00002-9>

PAIVA, T. G. *et al.* DMSO / IL solvent systems for cellulose dissolution : Binary or ternary mixtures ? **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 345, p. 117810, 2022. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117810>

PAL, S.; MUKHERJEE, A.; GHOSH, P. Imidazolium-based ionic liquid–assisted processing of natural biopolymers containing amine/amide functionalities for sustainable fiber production. **Materials Today Sustainability**, [s. l.], v. 14, p. 100082, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100082>

PANG, J. *et al.* Comparison of physical properties of regenerated cellulose films

fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 121, p. 71–78, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.067>

PENG, H. *et al.* The evolution behavior and dissolution mechanism of cellulose in aqueous solvent. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 241, p. 959–966, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.103>

PERALTA-ZAMORA, P. *et al.* Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 131–144, 2003. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00220-5)

PÉREZ, S.; SAMAIN, D. **Structure and Engineering of Celluloses**. [S. l.: s. n.], 2010. ISSN 00652318.v. 64 Available at: [https://doi.org/10.1016/S0065-2318\(10\)64003-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2318(10)64003-6)

PHADAGI, R. *et al.* Understanding the role of Dimethylformamide as co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids : Experimental and theoretical approach. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 328, p. 115392, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115392>

PINKERT, A. *et al.* Ionic liquids and their interaction with cellulose. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 109, n. 12, p. 6712–6728, 2009. Available at: <https://doi.org/10.1021/cr9001947>

PINTARIC, L. M. *et al.* Synthesis, Modification and Characterization of Antimicrobial Textile Surface Containing ZnO Nanoparticles. **polymers**, [s. l.], v. 12, p. 1210, 2020.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1039/b006677j>

QIN, Y. A brief description of textile fibers. **Medical Textile Materials**, [s. l.], p. 23–42, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100618-4.00003-0>

QIU, C. *et al.* Influences of Coagulation Conditions on the Structure and Properties of Regenerated Cellulose Filaments via Wet-Spinning in LiOH_Urea Solvent _ Enhanced Reader.pdf. **ACS sustainable chemistry & engineering**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 4056–4067, 2018. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04429>

RABIDEAU, B. D.; AGARWAL, A.; ISMAIL, A. E. Observed mechanism for the breakup of small bundles of cellulose I α and I β in ionic liquids from molecular dynamics

simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 117, n. 13, p. 3469–3479, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1021/jp310225t>

RANA, S. *et al.* Natural Plant Fibers : Production , Processing , Properties and Their Sustainability Parameters. *In*: TEXTILE SCIENCE AND CLOTHING TECHNOLOGY. [S. l.: s. n.], 2014a. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-981-287-065-0>

RANA, S. *et al.* Regenerated cellulosic fibers and their implications on sustainability. *In*: ROADMAP TO SUSTAINABLE TEXTILES AND CLOTHING. [S. l.]: Springer, 2014b. p. 239–276. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-981-287-065-0>

RAUT, D. G. *et al.* A morpholinium ionic liquid for cellulose dissolution. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 130, p. 18–25, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.032>

REDDY, N.; YANG, Y. Introduction to Regenerated Cellulose Fibers. *In*: SPRINGER (org.). **Innovative Biofibers from Renewable Resources**. 1. ed. New York: [s. n.], 2015. p. 51–54. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-662-45136-6_15

RIBEIRO, D. C. M. *et al.* Process Development for Flexible Films of Industrial Cellulose Pulp Using Superbase Ionic Liquids. **Polymers**, Basel, v. 13, n. 11, p. 1767, 2021. Available at: <https://doi.org/10.3390/polym13111767>

RIELAND, J. M.; LOVE, B. J. Ionic liquids: A milestone on the pathway to greener recycling of cellulose from biomass. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 155, n. September 2019, p. 104678, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104678>

ROBINSON, T. *et al.* Remediation of dyes in textile e?uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 77, p. 247–255, 2001.

S. GORDON; Y. L. HSIEH. **Cotton: Science and technology**. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 2007.

SAEDI, S. *et al.* Semi-transparent regenerated cellulose/ZnONP nanocomposite film as a potential antimicrobial food packaging material. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 307, n. April, p. 110665, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110665>

SAIKHAO, L. *et al.* Comparison of sodium dithionite and glucose as a reducing agent

for natural indigo dyeing on cotton fabrics. **MATEC Web of Conferences**, [s. l.], v. 108, p. 8–11, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201710803001>

SALEM, V. **Tingimento Têxtil**. São Paulo: [s. n.], 2010.

ŞAŞMAZ, S. *et al.* Decolorization potential of some reactive dyes with crude laccase and laccase-mediated system. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [s. l.], v. 163, n. 3, p. 346–361, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12010-010-9043-8>

SAWADA, K.; TOKINO, S.; UEDA, M. Bioscouring of cotton with pectinase enzyme in a non-aqueous system. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, [s. l.], v. 114, n. 12, p. 355–359, 1998. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1998.tb01937.x>

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**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 2913–2940, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02318-y>

SCHRÖDER, C. Chapter 1 General review of ionic liquids. *In*: ANALYTICAL APPLICATIONS OF IONIC LIQUIDS. Vienna: [s. n.], 2016. p. 1–13. *E-book*.

SHAMSHINA, J. L.; ZAVGORODNYA, O.; ROGERS, R. D. **Ionic liquids**. 3. ed. [S. l.]: Elsevier Inc., 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13931-9>

SHAMSURI, A. A.; ABDAN, K.; JAMIL, S. N. A. M. Properties and applications of cellulose regenerated from cellulose/imidazolium-based ionic liquid/co-solvent solutions: A short review. **E-Polymers**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 869–880, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0086>

SHANKAR, S. *et al.* Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 45, p. 264–271, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.001>

SHANKAR, S.; WANG, L. F.; RHIM, J. W. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 93, n. July, p. 289–298, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.002>

SHUHUA, W. *et al.* Recycling of Cotton Fibers Separated from the Waste Blend Fabric Recycling of Cotton Fibers Separated from the Waste Blend Fabric. **Journal of Natural**

Fibers, [s. l.], v. 00, n. 00, p. 1–12, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1503130>

SIDDIQUA, U. H. *et al.* Relationship between structure and dyeing properties of reactive dyes for cotton dyeing. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 241, p. 839–844, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.057>

SIGMA-ALDRICH. Dimethyl sulfoxide. [s. l.], v. 1907, n. 1907, p. 1–12, 2006a.

SIGMA-ALDRICH. N,N-Dimethylformamide. [s. l.], n. 1907, p. 1–15, 2006b.

SINCLAIR, R. Understanding Textile Fibres and Their Properties: What is a Textile Fibre? *In*: TEXTILES AND FASHION: MATERIALS, DESIGN AND TECHNOLOGY. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2015. p. 3–27. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00001-5>

SINGH, P. *et al.* From Cellulose Dissolution and Regeneration to Added Value Applications — Synergism Between Molecular Understanding and Material Development. *In*: INTECHOPEN (org.). **Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends**. Londres, Reino Unido: InTech, 2015. p. 1–44. Available at: <https://doi.org/10.5772/61402>

SIRVIO, J. A. Fabrication of regenerated cellulose nanoparticles by mechanical disintegration of cellulose after dissolution and regeneration from a deep eutectic solvent. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 7, p. 755–763, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1039/c8ta09959f>

SOHEILMOGHADDAM, M. *et al.* Bionanocomposite regenerated cellulose/single-walled carbon nanotube films prepared using ionic liquid solvent. **Cellulose**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 811–822, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1151-3>

STOLARSKA, O. *et al.* Mixtures of ionic liquids as more efficient media for cellulose dissolution. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 178, n. June, p. 277–285, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.025>

STONE, B. Cellulose: Structure and Distribution. **eLS**, [s. l.], p. 1–8, 2005. Available at: <https://doi.org/10.1038/npg.els.0003892>

SUN, X. *et al.* Textile Waste Fiber Regeneration via a Green Chemistry Approach: A Molecular Strategy for Sustainable Fashion. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 33, n. 48, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1002/adma.202105174>

SWATLOSKI, R. P. *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 124, n. 18, p. 4974–4975, 2002. Available at: <https://doi.org/10.1021/ja025790m>

SZCZEŚNIAK, L.; RACHOCKI, A.; TRITT-GOC, J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. **Cellulose**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 445–451, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9192-2>

TAN, X. *et al.* Effect of anti-solvents on the characteristics of regenerated cellulose from 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 124, p. 314–320, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.138>

TAVARES, A. P. M. *et al.* Application of statistical experimental methodology to optimize reactive dye decolourization by commercial laccase. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 162, n. 2–3, p. 1255–1260, 2009a. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.014>

TAVARES, A. P. M. *et al.* Sequential decolourization of reactive textile dyes by laccase mediator system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 84, n. 3, p. 442–446, 2009b. Available at: <https://doi.org/10.1002/jctb.2060>

TEXTILE EXCHANGE. Preferred Fiber & Materials Market Report 2021. [s. l.], p. 1–118, 2021.

THE WORLD COUNTS. **World Cotton Production Statistics**. [S. l.], 2022. Available at: <https://www.theworldcounts.com/challenges/consumption/clothing/world-cotton-production-statistics>. Acesso em: 13 set. 2022.

TOPALOVIC, T. *et al.* Analysis of the effects of catalytic bleaching on cotton. **Cellulose**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 385–400, 2007. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9120-5>

UTO, T.; YAMAMOTO, K.; KADOKAWA, J. I. Cellulose Crystal Dissolution in Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 122, n. 1, p. 258–266, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09525>

VAGT, U. Cellulose Dissolution and Processing with Ionic Liquids. **Handbook of Green Chemistry**, [s. l.], v. 6, p. 123–136, 2010. Available at:

<https://doi.org/10.1002/9783527628698.hgc064>

VELOSO, L. D. A. **Corantes e Pigmentos**. [S. l.: s. n.], 2012.

VERMA, C. *et al.* Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [s. l.], v. 13, n. April, p. 100162, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100162>

WANG, H.; GURAU, G.; ROGERS, R. D. Ionic liquid processing of cellulose. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 1519–1537, 2012. Available at: <https://doi.org/10.1039/c2cs15311d>

WANG, N. *et al.* An environmentally friendly bleaching process for cotton fabrics : mechanism and application of UV / H₂O₂ system. **Cellulose**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 1071–1083, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02812-3>

WEI, J. *et al.* Research on the degradation behaviors of wood pulp cellulose in ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 356, p. 119071, 2022. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119071>

WU, B. *et al.* Ionic Liquid versus Traditional Volatile Organic Solvent in the Natural Gas Dehydration Process: A Comparison from a Life Cycle Perspective. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 23, p. 19194–19201, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05194>

XIA, G. *et al.* Complete recycling and valorization of waste textiles for value-added transparent films via an ionic liquid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 106182, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106182>

XU, A. *et al.* Development of Diallylimidazolium Methoxyacetate / DMSO (DMF / DMA) Solvents for Porous Material. **Polymers**, [s. l.], v. 11, n. 845, p. 14, 2019.

XU, A.; CAO, L.; WANG, B. Facile cellulose dissolution without heating in [C₄mim][CH₃COO]/ DMF solvent. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 125, p. 249–254, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.045>

XUE, Y. *et al.* High-Strength Regenerated Cellulose Fiber Reinforced with Cellulose Nanofibril and Nanosilica. **nanomaterials**, [s. l.], v. 11, p. 2664, 2021.

YALCIN-ENIS, I.; KUCUKALI-OZTURK, M.; SEZGIN, H. Risks and Management of Textile Waste. *In*: NANOSCIENCE AND BIOTECHNOLOGY FOR ENVIRONMENTAL

APPLICATION. Springer Ned. Switzerland AG: [s. n.], 2019. p. 29–53. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-97922-9>

YAZDANBAKHSI, A. *et al.* Dye degradation in aqueous solution by dithionite/UV-C advanced reduction process (ARP): Kinetic study, dechlorination, degradation pathway and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 407, n. May 2020, p. 112995, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112995>

YU, C. Natural Textile Fibres: Vegetable Fibres. **Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology**, [s. l.], p. 29–56, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00002-7>

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. [S. l.: s. n.], 2016.

ZHANG, S. *et al.* Regenerated cellulose by the lyocell process, a brief review of the process and properties. **BioResources**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 1–16, 2018. Available at: <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.Zhang>

ZHONG, L. X. *et al.* Long-chain anhydride modification: A new strategy for preparing xylan films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 61, n. 3, p. 655–661, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1021/jf304818f>

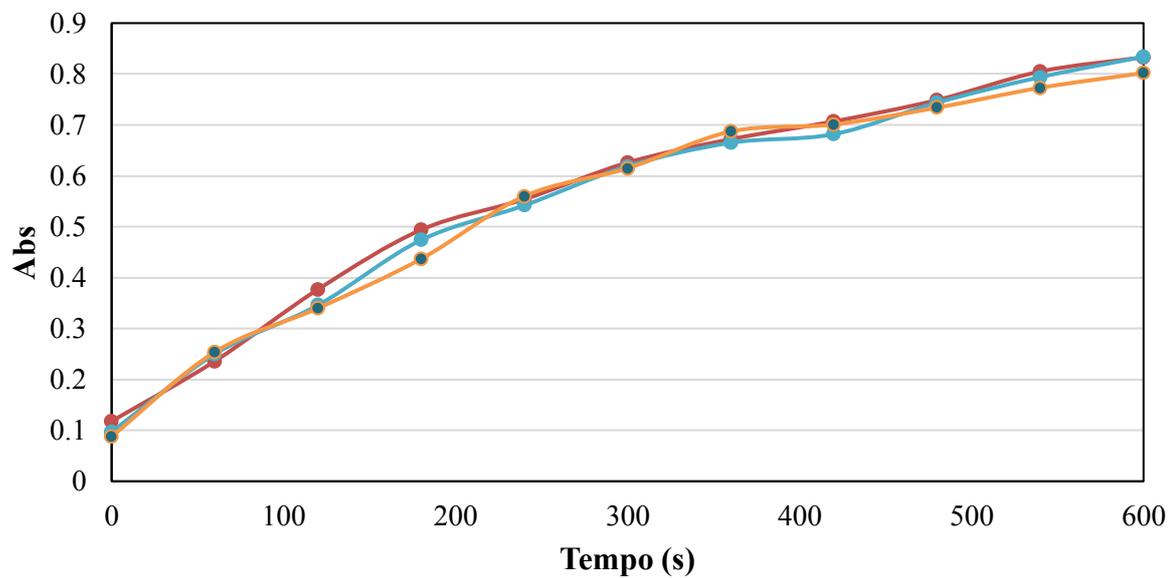
ZHOU, C.; WANG, Y. Recycling of waste cotton fabrics into regenerated cellulose films through three solvent systems: A comparison study. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 138, n. 48, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1002/app.51255>

ZHOU, L. *et al.* Fabrication of Regenerated Cellulose Fibers with Good Strength and Biocompatibility from Green Spinning Process of Ionic Liquid. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 2000741, p. 1–10, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1002/mame.202000741>

ZHU, C. *et al.* High Stiffness Cellulose Fibers from Low Molecular Weight Microcrystalline Cellulose Solutions Using DMSO as Co-Solvent with Ionic Liquid. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 303, n. 5, p. 29–34, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1002/mame.201800029>

APÊNDICE A: Material suplementar para o item 3.2.2

Figura A.1 Cinética enzimática da enzima lacase Novozym® 51003, durante a realização dos experimentos de atividade usando ABTS (1 mM) como substrato



APÊNDICE B: Material suplementar para o item 4.3.3

Polímeros - ISSN 1678-5169

Type of article: Original Articles

Pretreatment of colored cotton substrates to determine the degree of polymerization

Aline Ferreira Knihs¹ (0000-0002-3403-0852), Larissa Klen Aragão² (0009-0002-3160-4731), Bruna Porto¹ (0000-0001-8818-7428), José Alexandre Borges Valle^{1,2} (0000-0002-5744-4652), Miguel Angelo Granato^{1,2} (0000-0002-9664-3697), Andrea Cristiane Krause Bierhalz^{1,2} (0000-0002-7133-1590), Rita de Cassia Siqueira Curto Valle^{1,2*} (0000-0001-6614-788X)

1 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil – PGETEX, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Blumenau, Blumenau, 89036-004, SC, Brasil.

2 Graduação em Engenharia Têxtil – PGETE, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Blumenau, Blumenau, 89036-004, SC, Brasil.

*rita.valle@ufsc.br

Abstract

Determining the degree of polymerization (DP) is crucial for evaluating the properties of cellulosic materials. Viscometry is a widely used method for DP determination, but not applicable to colored cellulose substrates, due to the difficulty of dissolution. Therefore, this study focused on pre-treating colored substrate waste and regenerated cellulose films with acid hydrolysis and measuring the viscosity and DP of the cellulose solutions. Results showed that a 30 min acid hydrolysis with 0.5 M sulfuric acid reduced the molecular weight and enabled the complete dissolution of cellulose. This study expands the applicability of viscometry to colored substrates and contributes significantly to understanding the properties of cellulose. It concludes that the complete dissolution of cellulose from colored waste is achievable through acid hydrolysis as a pretreatment, opening new possibilities for applications and serving as a starting point for future research on the impact of process parameters and dyes on cellulose polymerization.

Keywords: degree of polymerization, acid hydrolysis, viscosimetry, cellulose from colored residues.

1. INTRODUCTION

Cellulose plays a key role in the production of textile fibers, which are widely used in the manufacture of clothing, fabrics, and other related products. One of the main reasons for

the importance of cellulose in the textile industry is its ability to form strong and flexible fibers. The structure of cellulose occurs by the union of the initials of β -glucose, by β -1-4-glycosidic bonds. This structure gives the fibers unique mechanical properties, such as tensile strength and elasticity [1, 2].

The size of the cellulose chain varies according to the DP, which represents the number of repeating units of glucose. Determining the DP is of great importance, as it is correlated with the properties of cellulosic materials, such as mechanical properties, crystallization behavior, and rheological properties [3]. There are different methods to determine the DP, such as viscometry, membrane osmometry, gel permeation chromatography, and quantitative infrared spectroscopy [4]. However, determining the DP of cellulose is a challenge for the textile industry due to the complexity of the cellulose structure, the heterogeneity of the samples, and the selection and validation of appropriate analysis methods. Overcoming these challenges is critical to ensuring the quality and performance of cellulose-based textiles and driving innovation in this sector.

Viscometry is the most used technique because is fast and inexpensive. In addition, it follows a standardized and simple methodology, which does not require robust equipment or specialized labor [5]. Viscometry is based on the concept that for a polymer, such as cellulose, dissolved in a suitable solvent, the viscosity of the solution is directly proportional to the volume (size) of the macromolecules, as well as the concentration. Therefore, this viscometry method provides data such as intrinsic viscosity of the solution and average molecular weight. Larger molecular chains considerably impede the flow of a liquid, leading to an increase in viscosity. As a result, the viscosity increases with an increasing average molecular chain length of the polymer [3, 6].

The application of the viscometry method can be difficult in many polymers due to the dissolution step. This is mainly because the polymer needs to be dissolved in a specific solvent for DP determination. Dissolution of cellulosic samples may occur in cupri-ethylene-diamine (CED), copper ammonium hydroxide (CUAM) or cadmium ethylenediamine hydroxide (Cadoxen). However, the metals complexes of CUAM and Cadoxen can rapidly degrade cellulose, so CED has often been the most used for the viscometry technique [5, 7]. In the case of cotton-based cellulose materials dyed with reactive dyes, the cellulose solution in CED is not able to dissolve them, making a pre-treatment necessary to achieve cellulose dissolution.

Some studies have adopted acid hydrolysis as a pre-treatment method to enhance the dissolution of cotton fibers [8–10]. In the treatment with sulfuric acid, the glycosidic bonds in

cellulose are broken, resulting in a decrease in the molecular chain of the waste sample, and consequently, decreasing the DP and molecular weight[11]. Partial degradation of cellulose by acid hydrolysis occurs mainly in amorphous cellulose, while in crystalline regions the acid reacts slowly[12].

The high DP of cotton fibers makes their dissolution difficult, resulting in highly viscous solutions that prevent the spinning process for fiber regeneration. Liu et al.[9], for example, observed a reduction in the DP of cotton fibers from t-shirts, from 1800 to 760 and 660 when the fibers were hydrolyzed with 0.05% and 0.2% H₂SO₄, respectively. According to the authors, the reduction in DP enabled the dissolution of the substrate in both LiOH/Urea and NaOH/Urea solutions, allowing its recycling and spinning since the obtained solutions were less viscous.

The aim of the mentioned studies was to reduce the DP of cotton fibers to improve their dissolution and allow cellulose regeneration. However, the intention of this study was to obtain the complete dissolution of colored textile substrates in CED, in order to use the viscometry method to determine the DP. Unlike previous studies, the objective of this work was to find less aggressive hydrolysis conditions for the fibers, to keep the DP as close as possible to its original value.

In this regard, we examined the DP of cotton residues dyed with reactive dyes obtained from the textile brushing process, analyzing the effect of acid hydrolysis parameters and the influence of dyes present in the substrates. Furthermore, to expand the applicability of the method and evaluate the impact of the cellulose regeneration process, we also analyzed the films obtained from these residues by regeneration of dissolved cellulose in ionic liquid. During the process of dissolving and regenerating cellulose, changes occur in the patterns of hydrogen bonds and in the crystalline structure, resulting in a reduction in the DP of the regenerated cellulose [13]. By performing these analyses, we intend to contribute to the advancement of knowledge in the area, providing valuable information on dissolution and DP of colored textile substrates, as well as on cellulose regeneration. These results may have practical applications in the textile industry, helping to develop more efficient and sustainable processes for the production and recycling of textile materials.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

Dyed (blue, green and pink) and white 100% cotton textile residues, as well as hydrophilic cotton, were used as the raw material. The residues came from the brushing process of sweatshirts and were provided by a company located in the State of Santa Catarina, Brazil. The trichrome of the blue residue is composed of reactive dyes of vinylsulfone class (60% of the composition) and trichloro-triazine (40% of the composition), the green residue is composed of vinyl sulfone reactive dyes (50%) and azo (50%), while the pink residue is composed only of reactive dyes of trichloro-triazine class. The white residue has in its composition optical whitening agents.

Sulfuric Acid (H₂SO₄, purity = 95.0–99.0 %) (VETEC Química Fina, Brazil) was employed for pre-hydrolysis of the textile substrates and their respective regenerated cellulose films. For the dissolution of the cellulose, the ionic liquid of the imidazole type 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl) (Sigma-Aldrich, USA) was used. Deionized water was used in the coagulation bath.

2.2 Cellulose regeneration

The residues and hydrophilic cotton (0.09 g), previously dried, were dissolved in 3 g of [EMIM]Cl. The mixture was maintained under magnetic stirring in a glycerin bath at 110 °C for 90 min. These conditions were pre-established in previous studies carried out by the authors Acharya et al. [1].

After complete dissolution, the cellulose solutions were poured and evenly spread into a 5 cm diameter petri dish. Then, to coagulate the cellulose in film form, the solutions were kept in regeneration bath with 15 mL of deionized water for 15 min. Finally, the films obtained were washed with deionized water several times, for complete removal of the ionic liquid, and dried in an oven at 60 °C for 30 min.

2.3 Hydrolysis

Hydrolysis of cotton samples and of the regenerated cellulose films, which were obtained in the process of dissolution in ionic liquids, was performed according Liu et al. (2019)[9] with some modifications.

First, the blue residue and the hydrophilic cotton underwent a hydrolysis process using sulfuric acid in a proportion of 1% sample mass / volume solution H₂SO₄. The hydrolysis took place at a temperature of 75 °C, with constant agitation. Different acid concentrations (0.2 M and 0.5 M) and hydrolysis times (30 min for 0.2 M acid concentration and 15, 30 and 60 min for 0.5 M acid concentration) were evaluated. The hydrolyzed samples were washed with deionized water until reaching a neutral pH and then dried in an oven with air circulation for 12 hours. The hydrolysis condition that resulted in the highest DP was selected and applied for the subsequent tests with green, pink and white residue and the regenerated cellulose films, maintaining the ratio of 1% m/v.

2.4 Viscosity of cotton solutions

The viscosity of the colored residues, hydrophilic cotton, and of the cellulose regenerated films was measured in 1 M solution of cupriethylenediamine hydroxide (CED), using a capillary type viscometer Cannon-Fenske n° 75. The procedures were based on the NBR 7730/1998 (ABNT) and D1795-13/2021 (ASTM) standards.

Initially, the samples, previously hydrolyzed, were weighed (0.05 g) and dried in an oven for 30 min. The cotton residues and hydrophilic cotton were subjected to drying at 60 °C, while the respective regenerated films were dried at 105 °C. Then, 0.018 g of sample was added to 17.5 mL of deionized water in an Erlenmeyer containing sphere glasses. The mixture was manually shaken for 15 min. After allowing the mixture to stand for 2 min, 17.5 mL of CED was added and the mixture was stirred manually again for 10 min, aiming to completely disperse the sample.

To create an inert atmosphere, the Erlenmeyer was closed with the aid of a connecting gasket for vacuum and the air was removed by injecting nitrogen gas for 1 min, with one of the outlets open. Then, the entire system was sealed, and nitrogen was injected for another 1 minute. At the end, the system was subjected to agitation in an orbital shaker (NL-343-01, New Lab) for 3 h at 150 rpm and temperature of 25 °C.

After carrying out these procedures for sample dissolution in CED and water, 7 mL of the mixture were transferred to the viscometer, which was kept in a water bath at 25 °C. The mixture was drained, allowing it to flow through the measuring tube of the viscometer to moisten its inner walls. The flow time, which is equivalent to the passage time of the solution

between the two markings of the viscosimeter, was timed. The procedure was performed in triplicate.

2.5 Degree of polymerization

The DP of the samples was determined from their respective intrinsic viscosities, as presented on ASTM D1795-13/2021. Thus, the intrinsic viscosity is calculated through Eq. (1), where (η) is the intrinsic viscosity; η_{sp} is the specific viscosity (dL g⁻¹); c corresponds to the polymer concentration (g dL⁻¹) and k is Martin's constant. According to ASTM D1795-13/2021, the k value for cellulose viscosity is equal to 0.13.

$$\log \frac{\eta_{sp}}{c} = \log \eta + k \times \eta \times c \quad (1)$$

The specific viscosity is determined from the relative viscosity (η_{rel}), which correlates the viscosities of the solution (η) and the solvent (η_0), as provided in Eq. (2).

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (2)$$

The viscosity of a capillary viscometer can be calculated from the Eq. (3), which, when applied in the calculation of relative viscosity, can be simplified, considering that the density (ρ) of the solution and the solvent are very close and that the viscosity measurement was made in the same viscometer (C = viscometer constant). Thus, the relative viscosity is established by the ratio between the flow times (t , s) of the liquid in the viscometer.

$$\eta = \rho \times C \times t \quad (3)$$

Finally, the DP of all fibers was obtained by Eq. (4).

$$DP = (\eta) \times 190 \quad (4)$$

2.6 Statistics

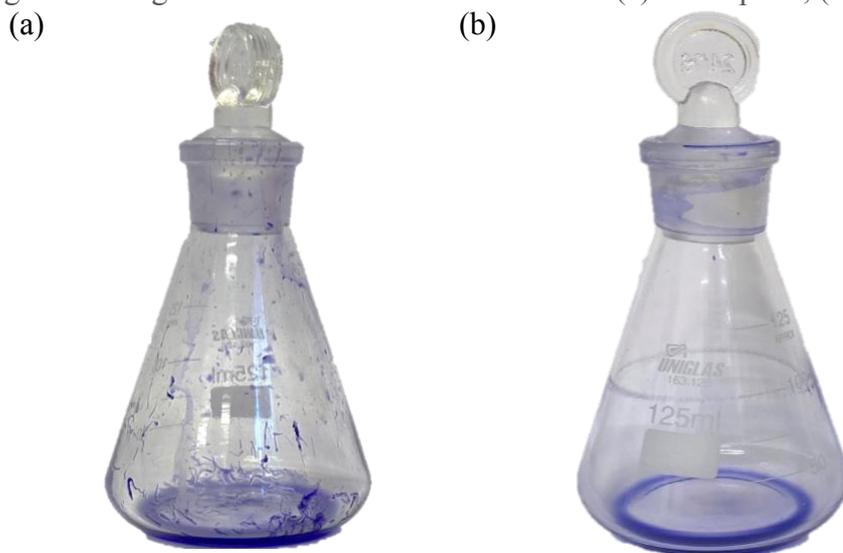
The results generated in this work were submitted to statistical analysis, performed in the Statistica® 12.0 software with a significance level (α) of 5% and a confidence interval of 95%.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Hydrolysis process optimization

For analysis of the DP of the samples, using a capillary type viscometer, it is essential that they are completely dissolved in cupriethylenediamine hydroxide (CED). Figure 1 demonstrates the difference between an incomplete dissolution (a) and a complete dissolution (b).

Figure 1. Images of cellulose dissolution in CED (a) incomplete; (b) complete.



The agglomerates observed in Figure 1(a) partially obstruct of the capillary hindering the flow of solution, which directly impacts the viscosity and DP determination in the viscosimeter. Therefore, acid hydrolysis pretreatments were conducted to overcome the difficulty of dissolving dyed cotton waste and its regenerated cellulose films. This approach ensured complete dissolution of the samples, enabling the determination of their DP.

For comparison purposes, different conditions of acid hydrolysis with sulfuric acid were initially tested for the residue of blue cotton and hydrophilic cotton. The DP of the samples from each hydrolysis condition, as well as the DP of the untreated samples, is shown in Table 1.

Table 1. Degree of polymerization of blue residue and cotton wool in different hydrolysis pretreatments.

Sample	Pre-Treatment	DP
Hydrophilic Cotton	N/A	3041 ± 125
Hydrophilic Cotton	0.2 M – 30 min	1740 ± 23
Hydrophilic Cotton	0.5 M – 15 min	1717 ± 10
Hydrophilic Cotton	0.5 M – 30 min	1342 ± 99
Hydrophilic Cotton	0.5 M – 1 h	873 ± 36
Blue Residue	N/A	-
Blue Residue	0.2 M – 30 min	-
Blue Residue	0.5 M – 15 min	-
Blue Residue	0.5 M – 30 min	1789 ± 119
Blue Residue	0.5 M – 1 h	1080 ± 131

The results obtained confirm that without pre-treatment, it was not possible to dissolve either the hydrophilic cotton sample or the blue residue, and consequently determine their DP. Regarding the blue residue, we also observed that at least 30 min of hydrolysis with 0.5 M sulfuric acid was necessary to dissolve it. Furthermore, it was evident for both substrates that an increase in hydrolysis time and sulfuric acid molarity led to a decrease in the DP. This behavior is related, primarily, due to changes in the cellulose molecular chain [8]. Cellulose is a polymeric chain composed of glucose units connected by glycosidic bonds. When maintained under acid hydrolysis, these bonds are broken, causing fragmentation of the cellulose structure. The presence of sulfuric acid promotes the protonation of the cellulose hydroxyl groups, which facilitates the breaking of glycosidic bonds. In addition, the hydronium ions (H⁺) provided by sulfuric acid catalyze the hydrolysis reaction, accelerating the breaking of bonds and the degradation of cellulose into smaller units. Consequently, there will be a reduction in the DP of the samples, since it is related to the size of the molecular chain [12, 14, 15].

The results indicated that, although the process makes it possible to determine the DP of the colored samples, the value obtained is an estimate, since the real value would correspond to the samples without acid hydrolysis pretreatment. This effect could be observed when analyzing the DP of the hydrophilic cotton samples with and without pre-treatment. The reduction of DP of the untreated sample, after 1 hour of hydrolysis with 0.5 M H₂SO₄, was of approximately 67%. However, the reduction of DP for the blue residue was not possible to evaluate because the complete dissolution is not achieved without its pre-treatment. On the other hand, it was observed that a complete dissolution was achieved using 0.5 M sulfuric acid with the hydrolysis time of 30 min and 1 h. The DP obtained under these conditions were 1789 ± 119 and 1080 ± 131, respectively. Thus, based on these observations, in order to implement

milder conditions and minimize depolymerization of the samples, the acid hydrolysis conditions of 0.5 M H₂SO₄ and reaction time of 30 min were selected for the subsequent tests.

3.2 Degree of polymerization and viscosity of the hydrolyzed solutions

In this step, the samples were previously treated by acid hydrolysis, according to optimized conditions in item 3.1, and determined their referred DP. Data related to intrinsic viscosity, average molar mass and DP of the hydrophilic cotton, white residue and the regenerated cellulose films from these raw materials are presented in Table 2. For comparison purposes, the samples were evaluated with and without acid hydrolysis treatment.

Table 2. Intrinsic viscosity, mean molar mass and degree of polymerization of samples with and without hydrolysis of hydrophilic cotton and white residue, with their respective regenerated films.

Sample	Intrinsic Viscosity (cm ³ /g)	Average Mass (g/mol)	Molar	Degree of Polymerization
Hydrophilic Cotton	1611 ± 66 ^b	492711 ± 20335 ^b		3041 ± 125 ^b
Hydrophilic Cotton*	711 ± 45 ^d	217336 ± 13629 ^d		1342 ± 84 ^d
White Residue	1946 ± 59 ^a	594951 ± 17936 ^a		3673 ± 111 ^a
White Residue*	828 ± 68 ^c	253111 ± 20930 ^c		1562 ± 129 ^c
Hydrophilic Cotton Film	342 ± 71 ^e	104543 ± 21842 ^e		645 ± 135 ^e
Hydrophilic Cotton Film*	257 ± 30 ^e	78475 ± 9146 ^e		484 ± 57 ^e
White Residue Film	333 ± 71 ^e	101783 ± 21842 ^e		629 ± 104 ^e
White Residue Film*	268 ± 35 ^e	93215 ± 13509 ^e		575 ± 84 ^e

* Sample with hydrolysis treatment.

Results are presented as means ± standard deviation. Means followed by same letter in the same columns do not differ significantly $p < 0.05$.

Comparison of the results between hydrophilic cotton and the white residue revealed that the values obtained were significantly higher for the white residue ($p < 0.05$). This difference can be attributed to the fact that the white residue contains impurities due to its nature as a residue, as well as the presence of the optical whitening compound in its composition. On the other hand, hydrophilic cotton has no impurities and is only subjected to mercerization. This reduction in DP for hydrolyzed samples occurred at the same proportion for the hydrophilic cotton and white residue, with 56% and 57%, respectively.

In the case of regenerated films obtained from hydrophilic cotton and white residue, a reduction of 25% and 20%, respectively, was observed in DP. This DP reduction in films is lower compared to cotton samples, because, during cellulose dissolution, an interaction occurs between the ionic liquid (IL) and the cellulose molecular chains. This interaction promotes the

breaking of intra and intermolecular hydrogen bonds[16, 17]. When performing cellulose regeneration, physical and chemical changes occur that involve the rearrangement of molecular chains into smaller structures and the formation of amorphous structures, resulting in a lower DP[13, 18]. Therefore, the influence of hydrolysis on regenerated films is lower, as the films have already gone through the depolymerization process during cellulose dissolution and regeneration, making them less susceptible to the effects of hydrolysis.

Table 3 presents the intrinsic viscosity and average molar mass of the hydrolyzed samples of hydrophilic cotton and white, pink, green and blue residues, as well as their respective regenerated films.

Table 3. Intrinsic viscosity and mean molar mass of hydrolyzed cotton samples and their respective regenerated films.

Sample	Intrinsic Viscosity (cm³/g)	Mean Molar Mass (g/mol)
Hydrophilic Cotton	711 ± 45 ^c	217336 ± 13629 ^c
White Residue	828 ± 68 ^b	253111 ± 20930 ^b
Pink Residue	746 ± 55 ^{b, c}	228250 ± 16719 ^{b, c}
Green Residue	768 ± 31 ^b	234709 ± 9605 ^b
Blue Residue	948 ± 53 ^a	289779 ± 16319 ^a
Hydrophilic Cotton Film	257 ± 22 ^e	78476 ± 9147 ^e
White Residue Film	268 ± 35 ^e	81880 ± 10797 ^e
Pink Film	273 ± 16 ^e	83411 ± 5016 ^e
Green Film	305 ± 44 ^{d, e}	93215 ± 13509 ^{d, e}
Blue Film	359 ± 16 ^d	109807 ± 4986 ^d

Results are presented as means ± standard deviation. Means followed by same letter in the same columns do not differ significantly $p < 0.05$.

When analyzing the data presented in Table 3, it can be observed that the color of the residues influences the intrinsic viscosity and the average molar mass of the cellulose. The blue residue is the one with the highest DP, as well as being the only one that is statistically different from the others. The green residue is similar to the white and pink residues. The only residue that resembles cotton is the pink residue. Regarding the regenerated films, the film obtained from the blue residue is similar to the film from the green residue. The other regenerated films are similar to each other, including the green residue.

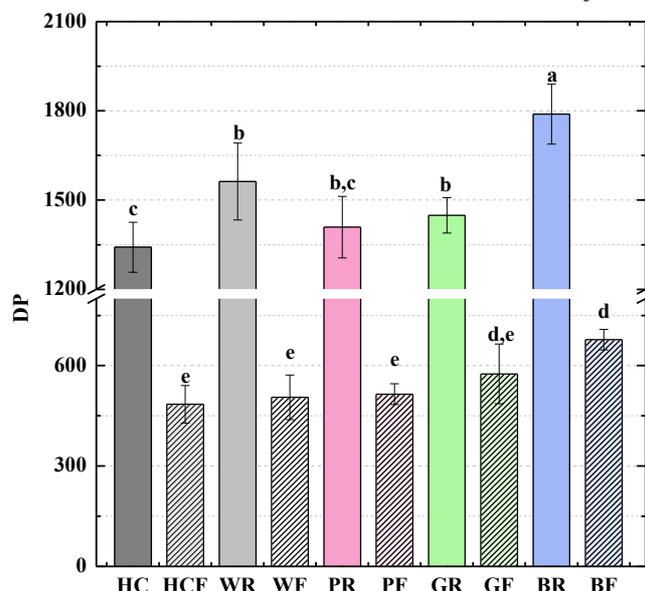
The difference presented by the blue residue may be related to the chemical groups of the reactive dye used to dye these colors. The blue color of the residue is predominantly obtained by reactive dyes containing vinyl sulfone reactive groups ($-\text{SO}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$). On the other hand, the green color is obtained by means of vinyl sulfone-type and azo-type chromophores, which are compounds containing two nitrogen atoms bonded together ($-\text{N}=\text{N}$).

The pink color contains only azo-type chromophores. Based on the above, it was observed that the blue residue differs from the other samples because it has a higher molecular weight due to a higher percentage of vinyl sulfone groups in its composition.

The white residue does not contain dyes, only an optical brightener, which is used to raise the brightness of textile substrates [19]. The most common bleaches for cellulosic fibers are triazine derivatives of diaminostilbene disulfonic acid with different substituents. The bleaches electrostatically interact with cellulose in addition to forming van der Waals bonds and hydrogen bonds. In this way, they can alter the physical and chemical properties of cellulose, such as its solubility and DP [20]. Due to the presence of the optical brightener in its composition, the molar mass of the white residue is influenced, making it similar to the green and pink residues.

Figure 2 depicts the DP of the hydrolyzed samples, highlighting that both the blue residue and its regenerated film significantly differ from the other residue and film samples. This demonstrates a direct relationship between the DP and molecular mass.

Figure 2. Degree of polymerization of hydrophilic cotton (HC), residues (white (WR), pink (PR), green (GR) and blue (BR)) and their respective regenerated films (HCF, WF, PF, GF and BF) that were hydrolyzed under the following conditions: 0.5 M H₂SO₄ for 30 min. Error bars correspond to the standard deviation of the mean obtained from triplicate samples. The letters above the bars represent the statistical significance of the results, according to the Turkey HSD test: mean values sharing at least one common letter are not statistically different ($p > 0.05$).



Despite the acid hydrolysis treatment reducing the DP, the values obtained were consistent with those reported in the literature. The DPs values for the green residue, discolored

green residue and cotton wool are compatible with the degree of polymerization presented by Raut et al. [21], who used commercial pulp from Sweden as raw material and obtained a SD of 1644. Liu et al. [9], for example, used 100% cotton waste from shirts to produce regenerated cellulose with a DP of 1800. Ribeiro et al. [22], used eucalyptus industrial cellulose pulp in the water process, with a DP of 1100.

For the regenerated films, the observed values corroborate the DPs demonstrated by de Silva e Byrne [23], who used textile waste as a source of cellulose and 1-allyl-3-methylimidazolium chloride or [AMIM]Cl for the sulfur process at 100 °C. The DP for the regenerated film in this study was 550. Another study by Kosan, Michels e Meister [24], investigated the demonstration of eucalyptus sulfate straw and cotton linters pulp using different imidazole ionic liquids. In this research, regenerated cellulose from cotton linters pulp presented a DP ranging from 434 to 445, while eucalyptus pulp presented a DP ranging from 516 to 537, using ammoniacal copper sulfate solution (CUOXAM) as ethanol solvent for the DP. It is noteworthy that the DPs of regenerated films were higher than that of commercial viscose (DP 300-450) produced by the traditional viscose method [25]. These comparisons show that the DPs found in our study are consistent with the values reported by other investigated, even considering different raw materials.

As mentioned earlier, the DP reduction for the hydrolyzed samples of cotton wool and white residue was found to be approximately 57% in relative to the untreated samples. Thus, considering that the DP of the pink and green residues are significantly equal to of the cotton wool and white residue, it is expected that with acid hydrolysis, these residues suffer a similar reduction in their DP. With this hypothesis, the estimated value of the DP of the samples without hydrolysis would be approximately 3202 for the pink residue and 3292 for the green residue.

When analyzing the regenerated films, a reduction of approximately 22.5% in DP was observed compared to the hydrophilic cotton and white residue films that underwent the hydrolysis process. Considering that the DP of the pink and green residue films are statistically like ($p > 0.05$) that of the cotton wool films and the white residue, it is possible to make a hypothetical estimate that the real value of the DP of these residues is also approximately 22.5% higher. Thus, it can be estimated that the value of the DP, without hydrolysis, of the films obtained from pink and green residues would be approximately 664 and 742, respectively. These estimated values of the DP of the regenerated films are similar to the results obtained by

De Silva et al. [23], who obtained a DP of 730 for lyocell fiber, regenerated in N-Methylmorpholine N-oxide (NMMO).

However, it is crucial to highlight that confirming this hypothesis requires more advanced techniques, such as gel permeation chromatography (GPC), to accurately determine the degree of polymerization (DP). GPC can offer in-depth insights into the size distribution of polymeric chains. Nevertheless, it is essential to consider that GPC demands specialized equipment, rendering the technique more complex, costly, and less accessible.

4. CONCLUSIONS

In conclusion, the capillary viscometer method with CED solvent has limitations in determining the degree of polymerization (DP) of colored cellulosic materials. However, this study utilized acid hydrolysis as a pretreatment for cotton substrates dyed with reactive dyes, enabling complete dissolution in CED. Partial depolymerization of cellulose fibers was observed in the treated samples, with a lesser impact on the corresponding films due to depolymerization during cellulose dissolution and regeneration.

While acid hydrolysis resulted in a reduction in the measured DP, it facilitated comparisons between different colored residues and their films. By optimizing the hydrolysis process, milder conditions were identified to minimize damage to cellulose glycosidic bonds.

The study successfully correlated the composition of dyes in different residues with their molecular weight and DP. However, it should be noted that the presence of optical brightening agents in the white residue interfered with the polymerization of its chains. Therefore, by comparing the green and pink residues, which had similar molecular weights and degrees of polymerization to white residue and cotton, estimations were made for values without pretreatment.

Overall, this research provides valuable insights into the effects of acid hydrolysis on the depolymerization of cellulosic substrates and expands the applicability of the viscometer method for determining DP in colored residues.

5. AUTHOR'S CONTRIBUTION

- **Conceptualization** – Aline Ferreira Knih; Bruna Porto; José Alexandre Borges Valle; Miguel Angelo Granato; Andrea Cristiane Krause Bierhalz; Rita de Cassia Siqueira Curto Valle.

- **Data curation** – Andrea Cristiane Krause.
- **Formal analysis** – Aline Ferreira Knihs; Bruna Porto.
- **Funding acquisition** - Miguel Angelo Granato; Andrea Cristiane Krause Bierhalz; Rita de Cassia Siqueira Curto Valle.
- **Investigation** – Aline Ferreira Knihs; Larissa Klen Aragão; Bruna Porto.
- **Methodology** – Aline Ferreira Knihs; Bruna Porto; Andrea Cristiane Krause Bierhalz; Rita de Cassia Siqueira Curto Valle.
- **Project administration** – Andrea Cristiane Krause Bierhalz.
- **Resources** Miguel Angelo Granato; Andrea Cristiane Krause Bierhalz; Rita de Cassia Siqueira Curto Valle.
- **Software** – NA.
- **Supervision** – Andrea Cristiane Krause Bierhalz; Rita de Cassia Siqueira Curto Valle.
- **Validation** – Aline Ferreira Knihs; Larissa Klen Aragão; Bruna Porto.
- **Visualization** – Aline Ferreira Knihs; Bruna Porto.
- **Writing – original draft** – Aline Ferreira Knihs; Bruna Porto.
- **Writing – review & editing** – José Alexandre Borges Valle; Miguel Angelo Granato; Andrea Cristiane Krause Bierhalz; Rita de Cassia Siqueira Curto Valle.

6. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to FAPESC (Process 2021TR000327), CAPES (Finance Code 001) and CNPq for financial support.

7. REFERENCES

- 1 Acharya, S., Hu, Y., & Abidi, N. (2021) Cellulose dissolution in ionic liquid under mild conditions: Effect of hydrolysis and temperature. *Fibers*, 9(1), 1–14. doi <https://doi.org/10.3390/fib9010005>
- 2 Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. (2009) Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical Reviews*, 109(12), 6712–6728. doi <https://doi.org/10.1021/cr9001947>
- 3 Zhou, Y., Zhang, X., Zhang, J., Cheng, Y., Wu, J., Yu, J., & Zhang, J. (2021) Molecular weight characterization of cellulose using ionic liquids. *Polymer Testing*, 93, 106985. Elsevier Ltd. doi <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106985>
- 4 Liu, Y., Fearn, T., & Strlič, M. (2021) Quantitative NIR spectroscopy for determination of degree of polymerisation of historical paper. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 214(January). doi <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2021.104337>

- 5 Hallac, B. B., & Ragauskas, A. J. (2011) Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5, 215–225. doi <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2021.104337>
- 6 Krause, C., Dreier, L., Fehlmann, A., & Cross, J. (2014) The Degree of Polymerization of Cellulosic Insulation: Review of Measuring Technologies and its Significance on Equipment. 2014 Electrical Insulation Conference, 267–271.
- 7 Ahn, K., Zaccaron, S., Rosenau, T., & Potthast, A. (2019) How Alkaline Solvents in Viscosity Measurements Affect Data for Oxidatively Damaged Celluloses: Cupri-Ethylenediamine. *Biomacromolecules*, 20(11), 4117–4125. doi <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00956>
- 8 Liu, H., Fan, W., Miao, Y., Dou, H., & Shi, Y. (2023) Closed - loop recycling of colored regenerated cellulose fibers from the dyed cotton textile waste. *Cellulose*, 30(4), 2597–2610. Springer Netherlands. doi <https://doi.org/10.1007/s10570-022-05002-w>
- 9 Liu, W., Liu, S., Liu, T. T., Liu, T. T., Zhang, J., & Liu, H. (2019) Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 206(October 2018), 141–148. Elsevier. doi <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.046>
- 10 Ma, Y., Zeng, B., Wang, X., & Byrne, N. (2019) Circular Textiles: Closed Loop Fiber to Fiber Wet Spun Process for Recycling Cotton from Denim. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, 11937–11943. doi <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06166>
- 11 Maraghechi, S., Dupont, A.-L., Cardinaels, R., Paris-Lacombe, S., Hoefnagels, J. P. M., & Suiker, A. S. J. (2023) Assessing rheometry for measuring the viscosity-average degree of polymerisation of cellulose in paper degradation studies. *Heritage Science*, 11(1), 1–9. Springer International Publishing. doi <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00855-7>
- 12 Palme, A., Theliander, H., & Brelid, H. (2016) Acid hydrolysis of cellulosic fibres : Comparison of bleached kraft pulp , dissolving pulps and cotton textile cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 136, 1281–1287. Elsevier Ltd. doi <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.015>
- 13 Araújo De, A. M., Braidó, G., Saska, S., Barud, H. S., Franchi, L., Assunc, R. M. N., Scarel-Caminaga, R. M., Capote, T. S. O., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. L. (2016) Regenerated cellulose scaffolds : Preparation , characterization and toxicological evaluation. *Carbohydrate Polymers J*, 136, 892–898. doi <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.066>
- 14 Kudlack, L., & Ruzicka, J. (1964) The effect of heterogeneous hydrolysis on the structure of cellulose. *Heterogeneous hydrolysis effect on cellulose*, 6(4), 587–593.
- 15 Mukherjee, S. M., & Woods, H. J. (1953) X-ray and electron microscope studies of by, studying the effect of ultrasonic vibrations on normal and acid-degraded. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 10, 499–510.
- 16 Sirvio, J. A. (2019) Fabrication of regenerated cellulose nanoparticles by mechanical disintegration of cellulose after dissolution and regeneration from a deep eutectic solvent. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 755–763. doi <https://doi.org/10.1039/c8ta09959f>

- 17 Uto, T., Yamamoto, K., & Kadokawa, J. I. (2018) Cellulose Crystal Dissolution in Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 122(1), 258–266. doi <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09525>
- 18 Jiang, W., Sun, L., Hao, A., & Chen, J. Y. (2011) Regenerated cellulose fibers from waste bagasse using ionic liquid. *Textile Research Journal*, 18(81), 1949–1958. doi <https://doi.org/10.1177/0040517511414974>
- 19 Kert, M., Krkoc, V., & Gorjanc, M. (2019) Influence of Optical Brightening Agent Concentration on Properties of Cotton Fabric Coated with Photochromic Microcapsules Using a Pad-Dry-Cure Process. *Polymers*, 11, 1919. doi <https://doi.org/10.3390/polym11121919>
- 20 Serroukh, S., Huber, P., & Lallam, A. (2018) Adsorption behavior of optical brightening agent on microfibrillated cellulose studied through inverse liquid chromatography : The need to correct for axial dispersion effect. *Journal of Chromatography A*, 1533, 17–29. Elsevier B.V. doi <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.11.055>
- 21 Raut, D. G., Sundman, O., Su, W., Virtanen, P., Sugano, Y., Kordas, K., & Mikkola, J.-P. (2015) A morpholinium ionic liquid for cellulose dissolution. *Carbohydrate Polymers*, 130, 18–25. Elsevier Ltd. doi <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.032>
- 22 Ribeiro, D. C. M., Rebelo, R. C., De Bom, F., Coelho, J. F. F., & Serra, A. C. (2021) Process Development for Flexible Films of Industrial Cellulose Pulp Using Superbase Ionic Liquids. *Polymers*, 13(11), 1767. Basel: Basel: MDPI AG. doi <https://doi.org/10.3390/polym13111767>
- 23 De Silva, R., & Byrne, N. (2017) Utilization of cotton waste for regenerated cellulose fibres: Influence of degree of polymerization on mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 174, 89–94. Elsevier Ltd. doi <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.042>
- 24 Kosan, B., Michels, C., & Meister, F. (2008) Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. *Cellulose*, 15(1), 59–66. doi <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9160-x>
- 25 Mendes, I. S. F., Prates, A., & Evtuguin, D. V. (2021) Production of rayon fibres from cellulosic pulps: State of the art and current developments. *Carbohydrate Polymers*, 273(July). doi <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118466>
- 26 De Silva, R., Vongsanga, K., Wang, X., & Byrne, N. (2015) Cellulose regeneration in ionic liquids: factors controlling the degree of polymerisation. *Cellulose*, 22(5), 2845–2849. Springer Netherlands. doi <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0733-9>

APÊNDICE C: Publicações


**WCCE11 - 11th WORLD CONGRESS OF
CHEMICAL ENGINEERING**

IACCHE - XXX INTERAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING
CAIQ2023 - XI ARGENTINIAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING
CIBIQ2023 - II IBEROAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

Buenos Aires - Argentina - June 4-8, 2023

"The global chemical engineering working for a better future world"

OBTAINING A REGENERATED CELLULOSE FILM FROM COLORED COTTON WASTE DISSOLVED WITH IONIC LIQUID

Knih, A.F.¹, Brito, B.B.¹, Granato, M. A.¹, Bierhalz, A.C.K.¹, Valle, R.C.S.C.¹

¹Departament of Textile Engineering, Federal University of Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brazil (rita.valle@ufsc.br)

ABSTRACT

Textile industry generates large volumes of different solid wastes, which have a strong impact on environmental pollution. In response to growing concern about the environment, it is necessary to develop sustainable processes for the recycle or reuse of these residues. In this study, a dyed residue from a textile brushing process was used, as a raw material to obtain regenerated cellulose films. The cellulose was dissolved using the ionic liquid (IL) [EMIM]Cl. The dissolution process was monitored by polarized light microscopy (PLM), which demonstrated that complete dissolution of cellulose in [EMIM]Cl was achieved in 2 h 35 min at 110 °C. Both x-ray diffraction profiles (XRD) and infrared spectra (FTIR) demonstrated a change in crystalline form from cellulose I to cellulose II between the cotton waste and regenerated film. These results indicate that transformation occurred after the dissolution and regeneration process. The residue and regenerated film thermal decomposition was divided into two weight loss stages. The first stage is associated with water volatilization and second with cellulose decomposition. Furthermore, it was observed that the decomposition temperature of the film was lower than that of the residue. The inferior thermal stability of the film may be related with the lower crystallinity of the regenerated cellulose. This comportment is also observed in conventional processes. The crystallinity index of the cotton residue and regenerated film was 61.32% and 37.04%, respectively. Therefore, under the study conditions, it was possible to promote the regeneration of cellulose fiber from cotton residues colored with [EMIM]Cl.

Keywords: Brushing process. Regenerated cellulose. Ionic liquid. Textile recycling.

1. INTRODUCTION

The growing demand for textile products is a major challenge for the sector, both due to the scarcity of resources and the generation of waste. Global fiber production in 2020 was 109 million tons. Natural fibers, mainly cotton, represent about 30% of this production, which is equivalent to 27 million tons produced per year (Textile Exchange, 2021). However, the textile industry is the second largest polluting segment. It is estimated that around 95% of cotton products and waste are landfilled or incinerated (Liu et al., 2019). Different wastes are generated due to the many stages of production in the textile chain (Hole and Hole, 2020). The residue from the brushing machine, used in this research, is a solid fibrous residue generated in the production of sweatshirts and flannel. These residues are sent to sanitary



WCCE11 - 11th WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

IACCHE - XXX INTERAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

CAIQ2023 - XI ARGENTINIAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

CIBIQ2023 - II IBEROAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

Buenos Aires - Argentina - June 4-8, 2023

"The global chemical engineering working for a better future world"

DECOLORIZATION OF COLORED COTTON WASTE TO OBTAIN REGENERATED CELLULOSE FILM WITH IONIC LIQUID

Knihs, A.F. ¹, Schwertl, C.L. ¹, Aragão, L.K. ¹, Porto, B. ¹, Granato, M.A. ¹,
Bierhalz, A.C.K. ¹, Valle, R.C.S.C. ¹

1Department of Textile Engineering, Federal University of Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brazil (rita.valle@ufsc.br)

ABSTRACT

Currently, a large amount of dyed cotton waste is sent to landfills, causing environmental degradation and waste of natural resources. Given the above, the objective of this research is the removal of reactive dyes contained in the residue of dyed cotton fibrils, coming from the brushing machine. The multivariate effect of sodium hydrosulfite concentrations (42.6 mg/L) and sodium hydroxide (22 mg/L) and time (3090 min) in the reductive discoloration of the samples was investigated through a complete 2³ factorial design. The tests were carried out with 0.2 g of sample, under continuous agitation and temperature of 85 °C. Reductive bleaching was performed using a full 2³ with repetition at the central point and axial points, aiming to evaluate the multivariate effect of sodium hydrosulfite. The whiteness of the discolored samples was measured using the Berger degree. According to the desirability analysis of the whiteness degree results, the optimum point was obtained with a concentration of 42.6 g/L of Na₂S₂O₄ and 22 g/L of NaOH, obtaining a Berger degree of 50.5 ±3.5. The dissolution process of cellulose in ionic liquid was monitored by polarized light microscopy (PLM), in which, complete cellulose dissolution in ionic liquid (IL) was achieved after 1 h 30 min at 110 °C. The results achieved in this research demonstrated an efficient chemical discoloration of textile residues. Furthermore, it was possible to promote cellulose fiber regeneration with [EMIM]Cl from discolored waste.

Keywords: *Discolored plush waste. Design experimental. Regenerated cellulose. Ionic liquid. Textile recycling. Reductive discoloration.*

1. INTRODUCTION

The growing demand for textiles is a major challenge for the sector, both of the environmental and resource point of view. The textile industry is ranked as the second largest contributor to global pollution (Paraschiv, Tudor and Petrariu, 2015). In the textile industry there are many production stages and in each of them large volumes of waste are produced (Yalcin-enis, Kucukali-ozturk and Sezgin, 2019). An extensive amount of dyes are used to color their products, however, a part of these dyed products end up becoming solid waste. Solid waste includes fiber waste, yarn, fabric scraps and garment cuts. Most of the time, because it contains dyes in its composition, the incineration of these wastes is not possible, due to the release of toxic gases during their burning, thus being sent to landfills (Niinimäki *et al.*, 2020;



WCCE11 - 11th WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

IACCHE - XXX INTERAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

CAIQ2023 - XI ARGENTINIAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

CIBIQ2023 - II IBEROAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING

Buenos Aires - Argentina - June 4-8, 2023

"The global chemical engineering working for a better future world"

Study of the degree of polymerization of regenerated cellulose in imidazolium ionic liquids and different antisolvents

Brito, B.B.¹, Silva, L.S.¹, Knihš, A.F.¹, Krüger, B.¹, Valle, R.C.S.C.¹,
Marangoni, C.², Bierhalz, A.C.K.¹. ¹

Department of Textile Engineering, Federal University of Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brazil (andrea.krause@ufsc.br). ²

Department of Chemical Engineering and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Brazil.

ABSTRACT

Cellulose has attracted increased interest in textile segment, given the demand for sustainability, as well as the need to reduce dependence on fossil fuels. Before the transformation process into sustainable textile products, cellulose must undergo dissolution and regeneration processes. As an alternative to traditional dissolution processes, which can be aggressive to humans and the environment, ionic liquids (ILs) have been studied as green solvents for cellulose dissolution. The present study aims to evaluate the degree of polymerization of regenerated cellulose films produced from the dissolution of textile cotton waste in the imidazolium ILs 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [Emim]Cl, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [Bmim]Cl, and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [Emim]Ac, and regenerated in different antisolvents (water, acetone, ethanol and 20% aqueous acetic acid solution). The dissolution time varied between 1 h and 4 h, according to the IL used. FTIR analysis indicated a change in the crystalline structure from type I cellulose to type II cellulose. The results indicated that the dissolution process influences the degree of polymerization of the cellulose, with a reduction of 75 to 94% compared to the original fiber. Among the different IL, the dissolution in [Emim]Ac showed the longest dissolution time and the lowest depolymerization. In general, the use of imidazolium ionic liquids allowed the dissolution of cellulose from cotton textile waste, but with an impact on the degree of polymerization. [Emim]Ac, which has the lowest melting point among the ILs evaluated, showed the best results in terms of degree of polymerization, indicating potential for subsequent applications involving regenerated cellulose.

Keywords: *cellulose, polymerization degree, cotton waste, ionic liquids.*

1. INTRODUCTION

The imminent depletion of non-renewable resources and environmental pollution caused by synthetic polymers has driven the search for environmentally friendly materials and sustainable industrial processes. In the context of the textile industry, for example, there is a growing interest in using regenerated cellulose fibers, which associate natural and renewable sources with biodegradability, comfort, and breathability properties (Ma et al., 2020; Zhang et al., 2022).



OBTENÇÃO DE FILME DE CELULOSE REGENERADA A PARTIR DE RESÍDUOS DE ALGODÃO DESCOLORIDO DISSOLVIDO COM LÍQUIDO IÔNICO

AF KNIHS¹, LK ARAGÃO¹, B PORTO¹, MA GRANATO¹, ACK BIERHALZ¹, RCSC VALLE¹

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Departamento de Engenharia Têxtil

E-mail para contato: rita.valle@ufsc.br

RESUMO – Atualmente, uma grande quantidade de resíduos de algodão tingido é enviada para aterros sanitários, causando degradação ambiental e desperdício de recursos naturais. Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa é remover corantes reativos contidos no resíduo de fibrilas de algodão tingido e obter um filme transparente de celulose regenerada a partir do resíduo descolorido dissolvido em líquido iônico. Para isso, foi realizado um processo de descoloração reductiva com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ e NaOH por 90 min. O resíduo descolorido obtido apresentou grau de branco Berger de $50,5 \pm 3,5$. Em seguida, o algodão foi dissolvido no líquido iônico $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ por 1 h e 30 min a 110°C , resultando em um filme homogêneo e transparente. A análise por difração de raios-X (DRX) e os espectros de infravermelho (FTIR) demonstraram que houve uma mudança na forma cristalina da celulose I para celulose II entre o resíduo descolorido e o filme regenerado. O índice de cristalinidade do resíduo descolorido e do filme regenerado foi de 74,47 % e 17,55 %, respectivamente. Os resultados desta pesquisa demonstraram uma eficiente descoloração reductiva de resíduos têxteis, além de possibilitar a regeneração da celulose presente nos mesmos.

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil desempenha um papel significativo no desenvolvimento econômico, social e cultural em todo o mundo. O algodão é considerado a fibra natural mais importante do mundo, representando cerca de 30% da produção global de fibras (TEXTILE EXCHANGE, 2021). O Brasil tem permanecido como um dos cinco maiores produtores mundiais de algodão nos últimos anos, juntamente com a China, Índia, EUA e Paquistão (ABRAPA (2022)). No entanto, a demanda crescente por têxteis representa um grande desafio para o setor, tanto em relação aos recursos empregados, quanto em relação ao meio ambiente. Infelizmente, a



MECHANICAL PROPERTIES OF CELLULOSE FILAMENTS REGENERATED FROM COLORED COTTON WASTE USING IONIC LIQUID/COSOLVENTS SYSTEM

Aline F. Knih¹, Larissa K. Aragão¹ Miguel A. Granato¹, Andrea C. K. Bierhalz¹ and Rita de C. S. C. Valle^{1*}

1 – Department of Textile Engineering, Federal University of Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brazil rita.valle@ufsc.br

Abstract - A considerable amount of dyed cotton from textile processes is disposed of in landfills, resulting in negative environmental impacts and unnecessary loss of natural resources. Thus, the purpose of this study was to evaluate the mechanical performance of regenerated cellulose filament dissolved in systems composed of ionic liquid (IL) 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl) and different proportions of the cosolvents dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide-N, N (DMF). The cotton residue was dissolved in [EMIM]Cl for 2.5 h at 110°C, and DMSO or DMF was added at proportions of 15, 30, and 50% (g cosolvent/g IL). The filaments were evaluated regarding the degree of polymerization (DP) and mechanical properties. The use of 30% of DMSO resulted in filaments with higher DP and higher tensile strength. The mass fraction of 30% of DMF showed better mechanical properties than the other proportions.

Keywords: *Colored textile residue. Ionic liquid. Cosolvent. Regenerated cellulose fibers.*

Fundings: FAPESC Process n. 2021TR000327

Introduction

Cellulose is the most abundant biopolymer in the world, being a renewable and biodegradable source [1]. Therefore, this polymer has attracted increased interest in various fields, such as the textile industry. However, its processing is hampered due to its insolubility in water and common organic solvents [2]. As the solvents generally used for cellulose are toxic, aggressive to the environment and can cause derivatization of cellulose, new classes of solvents have been studied, such as ionic liquids (ILs) [3].

ILs are direct dissolution solvents of cellulose and can be defined as molten salts or even liquid electrolytes with melting points below 100 °C [4]. Imidazolium-based ILs are the most investigated, due to their high dissolution capacity, such as 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([AMIM]Cl) and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl) [5]. During dissolution, the IL diffuses between the molecular chains of the cellulose and performs the breakdown of the intra- and intermolecular hydrogen bonds [6]. This diffusion is affected by the high viscosity of the ILs, which hinders the dissolution process as well as the regeneration of cellulose. To overcome this limitation, some polar aprotic organic solvents, such as dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide-N, N (DMF), are added as cosolvents to decrease

LÍQUIDOS IÔNICOS: PROPRIEDADES E APLICAÇÃO NA DISSOLUÇÃO E REGENERAÇÃO DA CELULOSE

Aline F. Knhis¹, Andrea Cristiane Krause Bierhalz¹, Rita de Cassia Siqueira Curto Valle¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brasil
(alinefk_@hotmail.com)

Resumo: Este estudo apresenta uma análise abrangente sobre os líquidos iônicos (LIs) e seu papel na dissolução da celulose. Os LIs são definidos como sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C e possuem propriedades únicas, como elevada estabilidade térmica e química. São considerados solventes verdes, sendo não inflamáveis, pouco voláteis e recicláveis. Os LIs à base de imidazol são amplamente estudados e possuem diversas aplicações como solventes, catalisadores, sensores e na área medicinal, as quais serão abordadas neste capítulo. Será dado destaque à capacidade dos LIs na dissolução da celulose em processo envolvendo baixas temperaturas e elevada estabilidade química, o qual é considerado promissor para a produção de fibras têxteis de celulose regenerada.

Palavras-chave: Líquidos iônicos; Dissolução de celulose; Regeneração.

1. Introdução

Os líquidos iônicos (LIs) têm despertado um interesse crescente na área científica devido às suas propriedades únicas e às diversas aplicações que podem ser exploradas. Esses compostos são definidos como sais com um ponto de fusão abaixo de 100 °C e consistem em íons orgânicos e/ou inorgânicos. Desde sua descoberta, os LIs têm sido amplamente estudados e classificados de diferentes maneiras por diversos pesquisadores (HERMANUTZ *et al.*, 2019b; LETHESH *et al.*, 2020).

Uma das características mais promissoras dos LIs é sua capacidade de dissolver e regenerar a celulose, um dos principais componentes da biomassa lignocelulósica. A dissolução da celulose em LIs oferece uma alternativa verde e de baixa temperatura para o processamento desse material, abrindo caminho para a produção de filmes e fibras celulósicas regeneradas com propriedades ajustáveis (PINKERT *et al.*, 2009; VERMA *et al.*, 2019).

Neste contexto, este capítulo tem como objetivo explorar as propriedades dos líquidos iônicos e suas aplicações na dissolução e regeneração da celulose. Serão abordados aspectos como a estrutura química dos LIs, os diferentes cátions e ânions utilizados, bem como os métodos de síntese e purificação desses compostos.

PROPRIEDADES DAS FIBRAS REGENERADAS DE CELULOSE

**Aline F. Knhis¹, Beatriz Barbosa de Brito¹, Clara Leal Schwertl², Lucas Souza da Silva²,
José Alexandre Borges Valle^{1,2}, Andrea Cristiane Krause Bierhalz^{1,2}, Rita de Cassia
Siqueira Curto Valle^{1,2}**

*¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil – PGETEX,
Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia
Têxtil - Campus Blumenau, Blumenau, Brasil*

*²Graduação em Engenharia Têxtil, Departamento de Engenharia Têxtil,
Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau,
Brasil (rita.valle@ufsc.br) [mailto:](mailto:rita.valle@ufsc.br)*

Resumo: A indústria têxtil busca por tecnologias sustentáveis que atendam às necessidades dos consumidores. A fibra de viscose, embora valorizada no mercado, não é sustentável devido ao uso de compostos tóxicos. A dissolução direta da celulose em solventes recicláveis surge como uma alternativa para substituir o processo de viscose e obtenção de fibras com propriedades interessantes para a produção de artigos têxteis. Este estudo descreve os processos de produção de viscose, liocel/NMMO e liocel/líquidos iônicos, bem como as diferenças nas propriedades das fibras. O objetivo deste estudo é apresentar alternativas mais sustentáveis na produção de fibras têxteis, considerando a busca por uma indústria ecologicamente responsável.

Palavras-chave: processo de viscose, processo liocel, processo líquidos iônicos.

1. Introdução

As fibras ou filamentos têxteis são o menor componente de natureza pilosa que pode ser extraído ou separado de um material têxtil. Fibras possuem comprimento limitado, enquanto os filamentos possuem comprimento ilimitado, sendo que esse último pode ser convertido em fibras (por meio de corte) de acordo com as características desejáveis para as propriedades e usos nos processos têxteis. Podem ser naturais ou manufaturadas e que, para serem utilizadas na produção de tecidos e estruturas têxteis por meio de diversos processos são primeiramente transformadas em fios e. Para que as fibras sejam fiáveis, é necessário que atendam a requisitos como comprimento mínimo de 5 mm, flexibilidade, coesão e resistência.